

Struktur innerer Grenzflächen von
Halbleiter-Heterostrukturen
und ihre Auswirkung
auf optische Eigenschaften



INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt
von
Georg Bernatz
aus Ludwigshafen am Rhein

Marburg an der Lahn
Februar 2000

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität
als Dissertation angenommen am 15.3.2000

Erstgutachter: Dr. W. Stolz

Zweitgutachter: Prof. Dr. P. Thomas

Tag der mündlichen Prüfung: 22.3.2000

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	4
2.1	III/V-Halbleiter: Volumenkristalle und Quantentöpfe	4
2.2	Der Wachstumsprozess	7
2.3	Unordnung und elektronische Eigenschaften	12
2.4	Der <i>Moss-Burstein-shift</i>	14
2.5	Untersuchte Materialsysteme	15
2.5.1	Galliumindiumphosphid	15
2.5.2	Aluminiumgalliumarsenid	17
2.5.3	Galliumindiumarsenid	18
3	Experimentelle Methoden	20
3.1	Metallorganische Gasphasenepitaxie	20
3.2	Strukturelle Untersuchungsmethoden	23
3.2.1	Hochauflösende Röntgenbeugung (HRXRD)	23
3.2.2	Auger-Elektronen-Spektroskopie	24
3.2.3	Das Rasterkraftmikroskop (AFM)	25
3.3	Optische Untersuchungen	27
4	Ergebnisse und Diskussion	30
4.1	Neue Methode zur strukturellen Untersuchung innerer Grenzflächen	30
4.1.1	Selektives Ätzen und AFM im Materialsystem (GaIn)P/GaAs	32
4.1.2	Selektives Ätzen und AFM im Materialsystem Ga(In)As/AlAs	35
4.2	Optische und strukturelle Eigenschaften von (GaIn)P/GaAs Heterostrukturen	42
4.2.1	MOVPE Wachstum	42
4.2.2	Strukturelle Untersuchungen	44
4.2.3	Optische Untersuchungen	50
4.2.4	Wachstums- und Strukturmodell	56
4.3	Wachstum von GaAs und (GaIn)As auf vizinalen Substraten	61
4.3.1	Makrostufen-Wachstum	63
4.3.2	Korrelation optischer und struktureller Eigenschaften	73
4.4	Wachstum von GaAs und (GaIn)As auf (100) exakten Substraten . .	86
4.4.1	Strukturelle Eigenschaften der Grenzflächen: Zwei Skalen von Unordnung	86
4.4.2	Korrelation optischer und struktureller Eigenschaften	96
4.5	Zusammenfassender Vergleich der optischen Charakteristika der (GaIn)As / GaAs-Quantentöpfe	114
5	Zusammenfassung und Ausblick	119

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

1.1	Motivation zur Untersuchung der strukturellen Eigenschaften von inneren Halbleiter-Grenzflächen.	2
2.1	Bandlücke E_g als Funktion der Gitterkonstante für verschiedene III/V-Halbleiter	5
2.2	Auswirkungen von Druckverspannung auf die Bandstruktur in z -Richtung	5
2.3	Potentialschema $E(z)$ und Dispersion $E(k_{ })$ eines Quantentopfes . .	6
2.4	Verschiedene Typen von Bandkantendiskontinuitäten mit Beispielen	7
2.5	Mikroskopische Prozesse bei der MOVPE.	8
2.6	Skizze der Geometrie einer isolierten Makrostufe.	10
2.7	Entstehung des <i>Moss-Burstein-shifts</i>	14
3.1	Vereinfachtes Schema der MOVPE-Anlage	21
3.2	Schematischer Aufbau des Röntgen-Diffraktometers.	23
3.3	Prinzipieller Aufbau des Rasterkraftmikroskops (AFM)	25
3.4	Schematischer Aufbau des PL-Messplatzes	29
4.1	Prinzip der Methode: selektives Ätzen und AFM	31
4.2	Schema für (GaInP)/GaAs-Ätzen	33
4.3	Selektivität (GaIn)P-Ätze auf GaAs	33
4.4	Selektivität der GaAs-Ätze auf (GaIn)P	34
4.5	Schema für GaAs/AlAs-Ätzen	35
4.6	Ätzraten von HF auf $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})\text{As}$	36
4.7	Selektivität von Flusssäure auf GaAs	37
4.8	Eine spezielle innere GaAs \rightarrow AlAs Grenzfläche	38
4.9	AES an GaAs-Oberfläche und innerer Grenzfläche	39
4.10	AES an (AlGa)As und innerer Grenzfläche	40
4.11	Aufbau der (GaIn)P-Heterostrukturen	43
4.12	Schaltsequenzen (GaIn)P-GaAs Heterostrukturen	43
4.13	HRXRD-Messung eines (GaIn)P/GaAs-Vielfachquantentopfes. . . .	44
4.14	AFM-Messung der GaAs-Oberfläche	46
4.15	Innere (GaIn)P \rightarrow GaAs Grenzflächen	47
4.16	Innere GaAs \rightarrow (GaIn)P Grenzflächen	48
4.17	Innere GaAs-Grenzfläche des 10nm Quantentopfes.	50
4.18	PL Spektren zweier 4-fach Quantentöpfe mit und ohne GaP.	51
4.19	Elektronische Struktur bei Typ-II Banddiskontinuität.	53
4.20	PL-Übergangsenergien von 4-fach Quantentöpfen.	54
4.21	PL-Spektren einer Probe mit GaP, steigende Anregungsleistung . .	54
4.22	PLE-Spektren einer Probe mit GaP	56
4.23	PL-Spektren: Ist GaP an beiden Grenzflächen wichtig?	57
4.24	Wachstums- und Strukturmodell für (GaIn)P/GaAs Quantentöpfe .	59
4.25	Strukturaufbau der (AlGa)As/GaAs- und GaAs \rightarrow AlAs-Proben . .	62
4.26	Strukturaufbau der (GaIn)As/GaAs-Proben	62
4.27	3-D Darstellung einer AFM-Aufnahme von Makrostufen.	64

4.28	Aufrauung der vizinalen GaAs→AlAs-Grenzfläche	66
4.29	Zeitliche Entwicklung der RMS-Rauigkeit bei GaAs und (GaIn)As . .	68
4.30	<i>Log-log-plot</i> von RMS-Rauigkeit gegen Unterbrechungszeit	70
4.31	Temperaturabhängigkeit der Makrostufenbildung	73
4.32	PL- und PLE Spektren von (AlGa)As/GaAs MQWs	75
4.33	Optische Parameter der (AlGa)As/GaAs-MQWs	76
4.34	Korrelation optischer Parameter und RMS-Rauigkeit der Grenzflächen bei (AlGa)As/GaAs-MQWs	78
4.35	Aus PLE-Breite berechnete RMS-Rauigkeit für (AlGa)As/GaAs . .	79
4.36	PL- und PLE-Spektrum eines (GaIn)As Quantentopfes auf vizinalem Substrat	81
4.37	Optische Parameter der (GaIn)As/GaAs-Quantentöpfe	82
4.38	Korrelation optischer Parameter und RMS-Rauigkeit für (GaIn)As/GaAs QWs	83
4.39	Aus PLE-Breite berechnete RMS-Rauigkeit für (GaIn)As/GaAs . . .	85
4.40	Innere GaAs→AlAs Grenzflächen auf exaktem Substrat: Zeitverlauf I	88
4.41	Innere GaAs→AlAs Grenzflächen auf exaktem Substrat: Zeitverlauf II	89
4.42	Mesoskopische Rauigkeit innerer Grenzflächen bei 625°C	91
4.43	Struktur innerer GaAs-Grenzflächen bei unterschiedlichen Temperaturen.	93
4.44	Innere GaAs-Grenzflächen bei niedrigen Temperaturen und V/III-Verhältnissen	94
4.45	Mesoskopische Rauigkeit von inneren (GaIn)As-Grenzflächen	96
4.46	PL/PLE-Spektren von (AlGa)As/GaAs MQWs auf exaktem Substrat	97
4.47	Optische Parameter für (AlGa)As/GaAs MQWs auf exaktem Substrat	98
4.48	Zeitliche Entwicklung der (GaIn)As→AlAs-Grenzfläche bei 625°C und exakten Substraten.	101
4.49	Optische Parameter der bei 625°C auf exaktem Substrat abgeschiedenen (GaIn)As/GaAs-Proben	102
4.50	Optische Parameter von (GaIn)As/GaAs-Quantentöpfen auf exaktem Substrat in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur	103
4.51	GaAs-Grenzflächenstruktur bei 525°C und V/III=4	105
4.52	PL- und PLE-Spektrum eines (GaIn)As/GaAs-Quantentopfes mit T=525°C und V/III=4, lineare Achsenskalierung	106
4.53	PL- und PLE-Spektrum eines (GaIn)As/GaAs-Quantentopfes mit T=525°C und V/III=4, logarithmische Achsenskalierung	107
4.54	PL- und PLE- und skaliertes PLE-Spektrum des e_1hh_1 -Übergangs eines (GaIn)As/GaAs-Quantentopfes	109
4.55	Optische Charakteristika der auf exaktem Substrat bei 525°C und V/III=4 abgeschiedenen Quantentöpfe gegen Wachstumsunterbrechungszeit	112
4.56	(GaIn)As/GaAs-Quantentöpfe: Auftragung von PL-Linienbreite und <i>Stokes-shift</i> gegen PLE-Linienbreite.	115
4.57	(GaIn)As/GaAs-Quantentöpfe: Auftragung von PL-Linienbreite und PLE-Linienbreite gegen <i>Stokes-shift</i>	116
4.58	(GaIn)As/GaAs-Quantentöpfe: Auftragung der <i>Summe</i> von PL-Linienbreite und <i>Stokes-shift</i> gegen PLE-Linienbreite.	116

1. EINLEITUNG

Die Halbleiter-Technologie hat den technischen Fortschritt der letzten Jahrzehnte in fundamentaler Art und Weise geprägt. Hierbei kommt dem Halbleiter Silizium, der in elektronischen Bauelementen und Computern Einsatz findet, sicher die bedeutendste Rolle zu. Doch auch III/V-Verbindungshalbleiter, die aus den Elementen der dritten und fünften Hauptgruppe des Periodensystems aufgebaut sind und sich insbesondere durch die Eigenschaft auszeichnen, elektrische Anregung in Licht umsetzen zu können, haben eine enorme technische und wirtschaftliche Bedeutung. Leuchtdioden, die etwa in *Displays*¹, zu Beleuchtungs- oder Signalzwecken eingesetzt werden, Halbleiterlaser, die bei der optischen Datenübertragung oder in CD- oder DVD-Spielern unverzichtbar sind oder elektronische Hochleistungsbauelemente wie Heterobipolar-Transistoren, die etwa in Mobiltelefonen zum Einsatz kommen, sind dabei nur einige herausragende Beispiele.

Durch die fortschreitende Miniaturisierung elektronischer Bauelemente kommen quantenmechanische Effekte zum Tragen. Gerade bei optoelektronischen Bauelementen werden Quanteneffekte in dimensionsreduzierten Halbleitern gezielt ausgenutzt. In sogenannten Quantentöpfen werden Elektronen in sehr dünnen Schichten unterschiedlicher Materialien „eingesperrt“, wobei sich die elektronischen Eigenschaften der Halbleiterstruktur durch quantenmechanische Effekte grundlegend ändern. Zur Herstellung solcher sogenannter Heterostrukturen, bei denen verschiedene Halbleitermaterialien in oft nur einige Nanometer dicken Schichten aufeinander abgeschieden wurden, dienen sogenannte Epitaxieverfahren.

Diese wurden im Laufe der Jahre immer weiter perfektioniert, so dass immer reinere Halbleiter mit immer höherer struktureller Qualität hergestellt werden konnten. Doch nachdem dadurch die weitgehende Ausschaltung immer mehr parasitärer Effekte gelungen war, zeigte sich, dass die inhärente, also unvermeidbare Unordnung in diesen physikalischen Systemen ihre elektronischen Eigenschaften fundamental beeinflusst. Bei Mischkristallen stellt die statistische Verteilung der Atome auf ihren Gitterplätzen eine Quelle von Unordnung dar [1]. Bei Quantentöpfen wurde die Rauigkeit der Grenzflächen zwischen verschiedenen Materialien als Quelle von Unordnung identifiziert [2]. Als es gelang, diese Rauigkeit durch geschickt gewählte Wachstumsparameter immer weiter zu minimieren, bis man schließlich glaubte, aus den optischen Eigenschaften auf atomar glatte, quasi ideale Grenzflächen schließen zu können, stellte man fest, dass eine zusätzliche Rauigkeit auf Nanometerskalen eine Rolle spielen musste [3,4].

Optische Untersuchungen können dabei aber nur Anhaltspunkte über die Morphologie der Grenzflächen geben. Daneben gibt es auch eine Reihe anderer Verfahren zur Untersuchung der Struktur von Grenzflächen. Hochauflösende Röntgenbeugung (s. Kap. 3.2.1) etwa kann sehr sensitiv gespannte Zwischenschichten an den Grenzflächen nachweisen. Röntgenstreuung oder -beugung unter streifendem Einfall ist empfindlich auf laterale Korrelationslängen an den Grenzflächen und auf die Korrelation aufeinanderfolgender Grenzflächen [5,6], wobei die Informationen aus recht großen Probenvolumina gemittelt werden. Hochauflösende Transmissionselektro-

¹Im gesamten Text werden englische Ausdrücke *kursiv* geschrieben, um die Lesbarkeit zu erhöhen. Dies können Fachausdrücke oder quasi eingedeutschte *Slang*-Wörter sein.

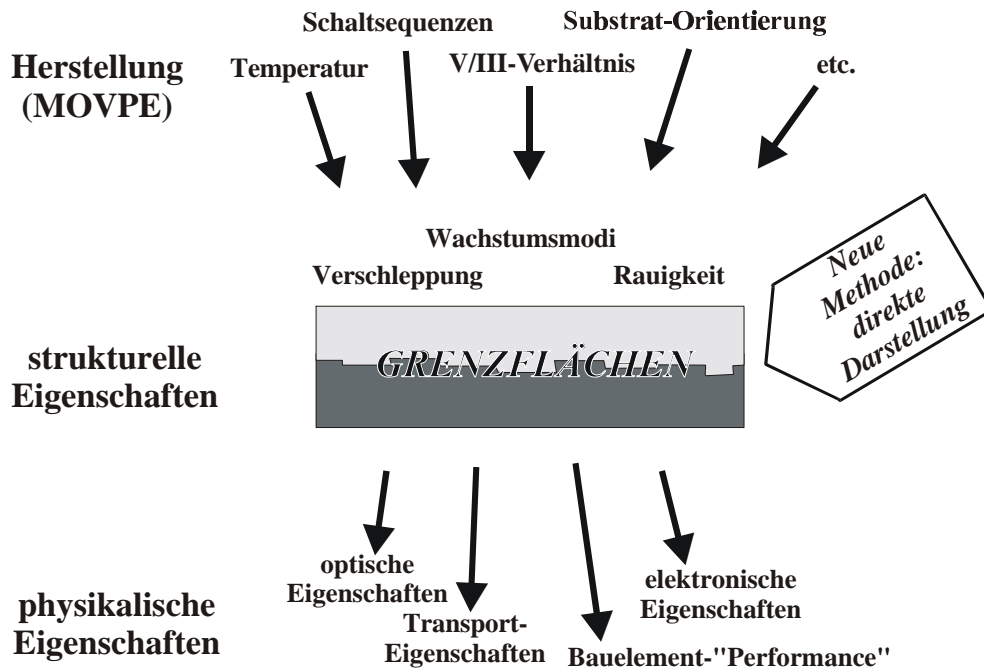


Abbildung 1.1: Motivation zur Untersuchung der strukturellen Eigenschaften von Halbleiter-Grenzflächen. Wachstumsparameter bedingen deren Morphologie, die wiederum entscheidend für die physikalischen Eigenschaften der Probe ist

nenmikroskopie [7–11] liefert Informationen über die lokalen Konzentrationen von Mischkristallen oder die Längenskalen von Inseln an den Grenzflächen. Dabei sind nur Querschnitte durch die Grenzfläche möglich, wobei über die endliche Proben- dicke von in der Regel mindestens 10nm integriert wird. Die Rastertunnelmikro- skopie an Spaltflächen [12–14] kann die lokale elektronische Struktur messen und so chemische Informationen auf atomarem Maßstab liefern. Rasterkraftmikroskopie ist zwar eine ideale Methode, um die Monolagenstruktur auf Halbleiteroberflächen zu untersuchen (s. Kap. 3.2.3). An Spaltflächen ist die Untersuchung großflächiger Querschnitte [15, 16] möglich, doch durch die Faltung mit dem endlichen Spitzen- radius von typisch 10nm geht die Information über die lokale Grenzflächenstruktur verloren.

Eine Korrelation der Wachstumsparameter mit der Struktur der Grenzflächen [11, 14, 17] oder eine Korrelation der Grenzflächenmorphologie mit den physikali- schen Eigenschaften einer Probe [17] findet man nur sehr selten. In den meisten Fällen wird die *Oberflächenstruktur* der Probe in Abhängigkeit von den Wachs- tumsparametern untersucht [18–20] oder mit physikalischen Probeneigenschaften korreliert [20–22]. Die Oberflächenstruktur kann sich aber stark von der Struktur innerer Grenzflächen unterscheiden, wie die vorliegende Arbeit an vielen Beispielen zeigt und auch frühere Veröffentlichungen [17, 23, 24] nachweisen konnten.

In der Praxis der Halbleiterproduktion findet meist eine Optimierung der Wachs- tumsparameter in direktem Bezug auf die physikalischen Eigenschaften, die *Perfor- mance* des herzustellenden Bauelementes statt, wobei oft die Schaltsequenzen der Ausgangsstoffe eine Rolle spielen [21, 25]. Dies hat natürlich eine praktische Berech- tigung. Ein wirkliches Verständnis der Auswirkungen etwa verschiedener Schaltse- quenzen auf die strukturellen Eigenschaften der Grenzfläche und deren Konsequen- zen für die physikalischen Probeneigenschaften könnte jedoch auch in der Halblei-

terproduktion von Vorteil sein. Es könnte helfen, Prozesse schneller zu optimieren, veränderten Eigenschaften der produzierten Bauelemente wirkungsvoll gegenzusteuern und auch eine Verlagerung von dem einen (dem Forschungs-) auf das andere (das Produktions-) Epitaxiesystem zu erleichtern. Denn die mikroskopischen Effekte von makroskopischen Wachstumsparametern können in verschiedenen Epitaxiesystemen sehr unterschiedlich sein.

In dieser Arbeit soll nun eine detaillierte Studie über den Einfluss von Wachstumsparametern auf die Struktur innerer Grenzflächen und deren Konsequenz für die optischen Eigenschaften von Quantentöpfen vorgestellt werden. Sie fügt damit ein wichtiges Zwischenglied bei der Erforschung von Halbleiter-Heterostrukturen ein, das zu einem besseren Verständnis des Wachstumsprozesses einerseits und des Zusammenhangs von strukturellen und elektronischen Eigenschaften andererseits beitragen kann (Abbildung 1.1).

Die zur Untersuchung der inneren Grenzflächen angewandte Methode ist für die betrachteten Materialsysteme neuartig und kann dreidimensionale Aufnahmen der Grenzflächenstruktur auf lateralen Skalen im Mikrometerbereich mit einer z -Auflösung im Sub-Nanometerbereich liefern. Dabei werden innere Grenzflächen durch hochselektive Ätzen freigelegt und dann mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht. Die Entwicklung der Methode erfolgte in enger Zusammenarbeit mit S. Nau, der darüber eine Diplomarbeit [26] angefertigt hat, die sich in manchen Punkten mit der vorliegenden Arbeit überschneidet, aber auch viele andere Aspekte behandelt.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert: Nach einer Darstellung der physikalischen Grundlagen und der experimentellen Methoden in Kapitel 2 und 3 folgt die Vorstellung der neuartigen Methode zur Grenzflächenuntersuchung in Kapitel 4.1. Ihre Anwendbarkeit wird demonstriert und die auf atomaren Skalen unverfälschte Präparation einer inneren Grenzflächen nachgewiesen. In Kapitel 4.2 erfolgt eine detaillierte Untersuchung von Galliumindiumphosphid / Galliumarsenid - Quantentöpfen mit unterschiedlichen Methoden, deren Ergebnisse zu einem Wachstums- und Strukturmodell kombiniert werden. In Kapitel 4.3 und 4.4 folgt eine umfassende Studie über den Einfluss von Wachstumsunterbrechungen, Temperatur und Orientierung des Substrates auf die Struktur innerer Gallium(indium)arsenid / Aluminiumarsenid Grenzflächen. Diese Ergebnisse werden mit den optischen Eigenschaften von Quantentöpfen korreliert. In Kapitel 4.5 schließlich werden die optischen Eigenschaften von Galliumindiumarsenid / Galliumarsenid Quantentöpfen zusammengefasst und mit bestehenden Theorien verglichen. Eine Zusammenfassung und ein Ausblick schließen die Arbeit ab.

Viele Abbildungen sind in Englisch beschriftet, um sie für Veröffentlichungen direkt übernehmen zu können oder da sie aus Veröffentlichungen entnommen sind. Auch kann so der interessierte, der deutschen Sprache nicht mächtige Leser die Arbeit zumindest als aufschlussreiches „Bilderbuch“ benutzen.

Die vorliegende Arbeit wurde am Zentralen Materiallabor des wissenschaftlichen Zentrums für Materialwissenschaften (WZMW) und dem Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 383 „Unordnung in Festkörpern auf mesoskopischen Skalen“ und des Graduiertenkollegs „Optoelektronik mesoskopischer Halbleiter“ erstellt.

2. PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN

2.1. III/V-Halbleiter: Volumenkristalle und Quantentöpfe

Als III/V-Halbleiter bezeichnet man die aus den Elementen der dritten und fünften Hauptgruppe des Periodensystems zusammengesetzten Kristalle. Fast alle III/V-Verbindungshalbleiter zeichnen sich im Gegensatz zu den Elementhalbleitern Silizium und Germanium durch eine direkte Bandlücke aus. Das heißt, dass das Minimum des niedrigsten (bei verschwindender Temperatur) unbesetzten elektronischen Bandes, des Leitungsbandes also, den gleichen elektronischen Kristallimpuls $\hbar \vec{k}$ aufweist wie das Maximum des höchsten besetzten Bandes, des Valenzbandes also. Da die Erhaltung von Energie und Impuls nur optische Übergänge zwischen Elektronen und Löchern mit praktisch identischen Impulsen $\hbar \vec{k}$ ermöglicht, hat dies zur Folge, dass bei diesen Kristallen ein Elektron im Leitungsband-Minimum und ein Loch im Valenzband-Maximum¹ unter Aussendung eines Photons rekombinieren können (siehe Abbildung 2.3b). Dies ist bei indirekten Halbleitern nur unter Einbeziehung eines Phonons, also der Anregung einer Gitterschwingung möglich. Dieser drei-Teilchen-Prozess ist jedoch wesentlich ineffektiver als die direkte Rekombination. Da eine energetische Relaxation der Ladungsträger in die Bandminima ein schneller Prozess ist, können direkte Halbleiter eine elektronische Anregung durch Erzeugung von Photonen sehr effektiv wieder abgeben, also leuchten, indirekte Halbleiter jedoch nicht. Dies bedingt die enorme technologische Bedeutung von III/V-Halbleitern in der Optoelektronik.

In Abbildung 2.1 ist die Bandlücke (also der energetische Abstand von Valenz- zu Leitungsband) der gebräuchlichen III/V-Verbindungshalbleiter gegen die Gitterkonstante aufgetragen. Es wird deutlich, dass die den Bandlücken der verschiedenen Materialien entsprechenden Wellenlängen einen weiten Teil des sichtbaren Spektrums überdecken und weit ins Infrarote reichen. Nicht dargestellt sind die Nitride, deren Herstellung erst in jüngerer Zeit in befriedigender Weise gelang und die den Wellenlängenbereich bis ins nahe Ultraviolett erweitern. Die Darstellung macht aber auch die wesentliche Einschränkung beim Einsatz der verschiedenen Materialien und Mischkristalle deutlich, denn man ist bei der Herstellung durch epitaktische Verfahren (siehe Kapitel 2.2 und 3.1) auf geeignete Substratkristalle angewiesen. Zur Zeit sind aber nur GaAs, InP und GaP großtechnisch als Substrate verfügbar. Doch lassen sich ternäre und quaternäre III/V-Halbleiter-*Mischkristalle* mit variablen Bandlücken und Gitterkonstanten über einen weiten Zusammensetzungsbereich epitaktisch herstellen. In dimensionsreduzierten Strukturen können zusätzlich Quantisierungseffekte zur Einstellung der optischen Übergangsenergie ausgenutzt werden (s.u.). Dazu können auch gespannte Heteroepitaxieschichten, bei denen die (relaxierten) Gitterkonstanten von Schicht und Substrat nicht übereinstimmen, bis zu gewissen, technologisch oft ausreichenden Dicken defektfrei abgeschieden werden.

Dabei passt sich die Gitterkonstante der Epitaxieschicht in der Schichtebene der des Substrates an, senkrecht dazu (in Wachstumsrichtung also) wird die Ein-

¹In der für Defektelektronen, also Löchern üblichen Energienormierung, bei der die Energieachse entgegengesetzt verläuft, müsste man hier vom Minimum des Valenzbandes sprechen (etwa in [27]).

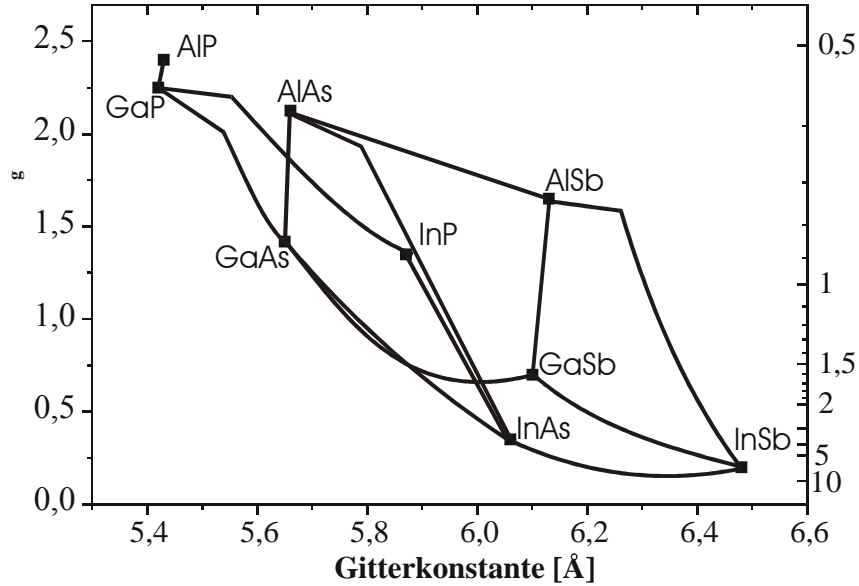


Abbildung 2.1: Die Bandlücke E_g und Wellenlänge $\lambda = \frac{h \cdot c}{E_g}$ als Funktion der Gitterkonstante für verschiedene III/V-Halbleiter. Die Verbindungslinien entsprechen ternären Mischkristallen.

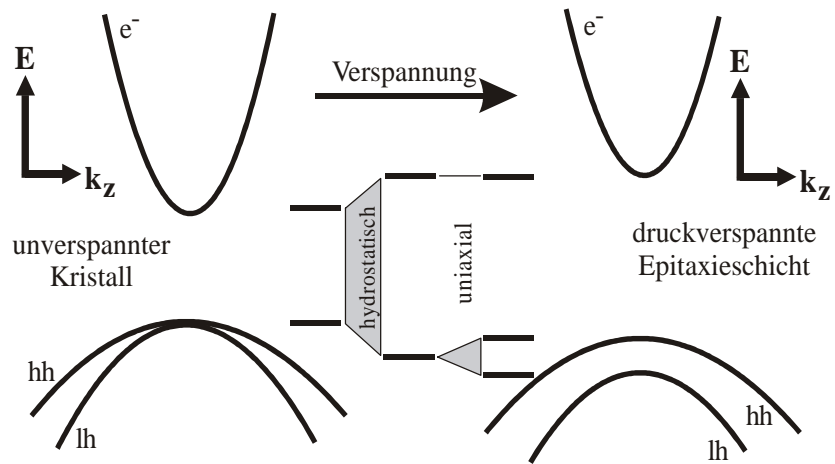


Abbildung 2.2: Auswirkungen von Druckverspannung (biaxial, also in der xy -Schichtebene) auf die Bandstruktur in z -Richtung. Die Verspannung lässt sich zerlegen in eine hydrostatische (isotrope) Verspannung, die eine Vergrößerung der Bandlücke bewirkt und eine uniaxiale Verspannung, die eine Aufhebung der Entartung von Schwer- und Leichtlochband zur Folge hat.

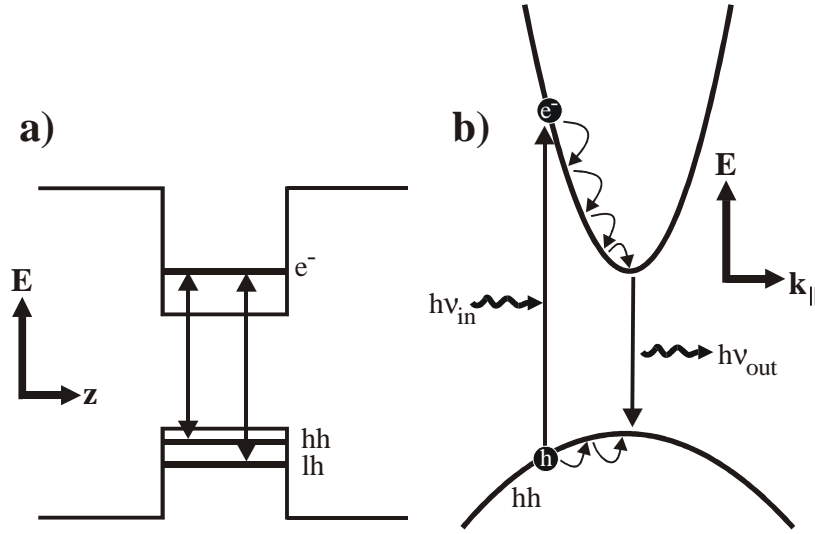


Abbildung 2.3: Potentialschema $E(z)$ der Bandlücken und Dispersion $E(k_{\parallel})$ eines (unverspannten) Quantentopfes. Die Ladungsträger sind in z -Richtung lokalisiert, die entsprechenden quantisierten Grundzustandsenergien sind in a eingezeichnet. Die Dispersion der in der Quantentopfebene frei beweglichen Elektronen und Löcher ist in b gezeigt. Optische Anregung, Relaxation der Ladungsträger und optische Rekombination sind skizziert.

heitszelle verzerrt. Diese Deformation der Einheitszelle hat Auswirkungen auf die elektronische Struktur [28,29], die im Falle einer (biaxialen) Druckverspannung, wie sie bei dem in Kapitel 4.3 und 4.4 betrachteten Materialsystem (GaIn)As/GaAs auftritt, in Abbildung 2.2 skizziert sind. Insbesondere wird dabei die Entartung von Leicht- und Schwerlochband im Γ -Punkt, also bei $\vec{k}=0$, aufgehoben.

Die Abscheidung von dünnen Schichten ist besonders für Quantentöpfe von Bedeutung, bei denen eine Schicht eines Materials mit kleinerer Bandlücke zwischen Schichten eines Materials mit größerer Bandlücke eingebettet wird. Ist die Dicke der eingebetteten Schicht kleiner als die de-Broglie-Wellenlänge der Elektronen [30], so werden Quanteneffekte wichtig. Sie haben zur Folge, dass nur noch diskrete Quasiimpulskomponenten k_z zulässig sind, während die Ladungsträger in der Schichtebene frei beweglich bleiben und ihre Dispersion erhalten bleibt, wie dies in Abbildung 2.3 gezeigt ist. Dies bewirkt eine Anhebung des niedrigstmöglichen elektronischen Zustandes um die sogenannte Quantisierungsenergie. Da bei deren Berechnung die effektiven Massen der Ladungsträger mit einfließen, wird das leichte Loch stärker quantisiert als das schwere. Im Falle von verspannten Quantentöpfen müssen zusätzlich die verschiedenen Bandlücken für schwere und leichte Löcher berücksichtigt werden, was unterschiedliche energetische Tiefen der Töpfe zur Folge hat. Ganz allgemein gilt, dass die Quantisierungsenergien umso größer werden, je schmaler der Quantentopf wird, wobei das Elektron am stärksten beeinflusst wird (siehe etwa [29–31]).

In Abbildung 2.3a ist ein Bandschema dargestellt, bei dem sich sowohl für die Elektronen als auch für die Löcher ein Quantentopf ausbildet. Dies entspricht einer sogenannten Typ-I Bandkantendiskontinuität, bei der sich der Bandlückenunterschied auf Valenz- und Leitungsband aufteilt. Dass dies nicht immer der Fall sein muss, zeigt Abbildung 2.4, wo auch Beispiele für entsprechende Materialsysteme angegeben sind.

Die Coulomb-Wechselwirkung von Elektronen und Löchern wurde in der bis-

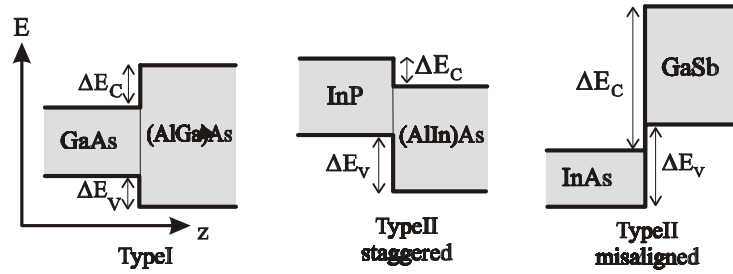


Abbildung 2.4: Verschiedene Typen von Bandkantendiskontinuitäten mit Beispielen

herigen Darstellung nicht berücksichtigt, hat aber entscheidenden Einfluss auf die elektronische Struktur von Halbleitern und ihre Heterostrukturen. Die hervorstechendste Konsequenz von Coulomb-Wechselwirkung ist die Ausbildung von gebundenen Elektronen-Loch-Zuständen, sogenannten Exzitonen. Dies kann man ganz äquivalent zum Wasserstoffproblem formulieren, wobei aber die sehr kleinen effektiven Massen von Elektron und Loch (etwa 5% bzw 50% der freien Elektronenmasse) und auch die Dielektrizitätskonstante von etwa 10 für III/V-Halbleiter einfließen (siehe etwa [32]). Man erhält Bindungsenergien von typisch wenigen Millielektronenvolt (meV) und Exziton-Bohrradien von etwa 10nm. Da Photonen mit Energien im Bandlücken-, also Elektronenvolt-Bereich im Vergleich zu Exzitonen verschwindende Impulse besitzen, sind auch nur Exzitonen mit verschwindendem Schwerpunktsimpuls optisch aktiv. Die kinetische Energie eines optisch erzeugten Exzitons ist also gleich null und in der optischen Absorption erscheint unterhalb der Bandlücke eine diskrete Absorptionslinie², deren Abstand vom Band der Bindungsenergie des Exzitons entspricht. Des Weiteren findet man auch gebundene Zustände von Exzitonen, sogenannte Biexzitonen [32,33].

In Quantentöpfen sind exzitonische Effekte verstärkt, was sich in erhöhten Bindungsenergien und Oszillatorstärken, also auch optischer Absorption, äußert [31,34]. Für ein ideales 2-D-System erwartet man eine gegenüber dem dreidimensionalen Kristall vierfach erhöhte Bindungsenergie. In realen Systemen ergeben sich maximal etwa 2,5-fach erhöhte Bindungsenergien [31]. Die erhöhten Bindungsenergien sind mit einer Verkleinerung des Exzitonen-Volumens und auch mit einer höheren Stabilität des Exzitons verbunden, so dass in Quantentöpfen exzitonische Übergänge bis zu hohen Temperaturen beobachtet werden können.

2.2. Der Wachstumsprozess

Die Herstellung von Halbleiter-Heterostrukturen wie z.B. Quantentöpfen geschieht durch Epitaxie, das heißt die geordnete, im Idealfall Monolagen-weise Abscheidung einer kristallinen Schicht auf einem kristallinen Substrat. Die dabei erzeugten Grenzflächen zwischen den unterschiedlichen Materialien sind also Produkt dieses Wachstumsprozesses. Diesen zu verstehen bedeutet also, die für die elektronischen Eigenschaften einer Probe so wichtige Morphologie von Grenzflächen³ steuern zu können. Umgekehrt kann natürlich das Studium der Auswirkung von Wachstumsparametern auf die Struktur innerer Grenzflächen sehr viel zum Verständnis des Wachstumsprozesses beitragen.

²Diese ist im Idealfall eines Quantentopfes ohne Unordnung nur durch ihre endliche Lebensdauer verbreitert und hat also ein (schmales) Lorentz'sches Profil. In realen Proben liegt jedoch immer in einem gewissen Maße Unordnung vor, was zu einer weiteren Verbreiterung dieser Linie führt, wie dies in Kapitel 2.3 noch diskutiert werden wird.

³Siehe dazu Kapitel 2.3.

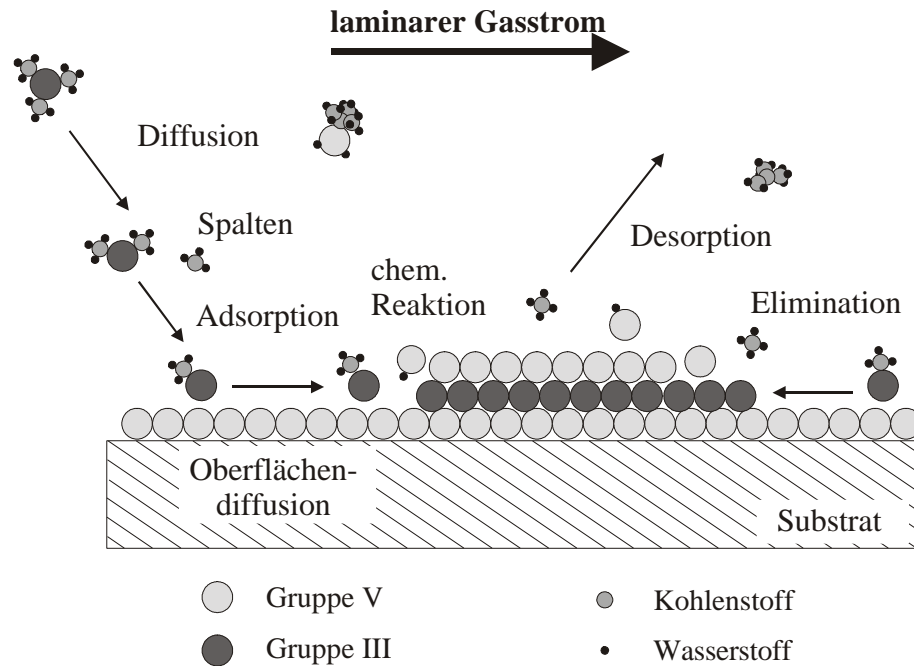


Abbildung 2.5: Mikroskopische Prozesse bei der MOVPE.

Für die Abscheidung von Halbleiter-Heterostrukturen finden eine Reihe von Epitaxie-Verfahren Verwendung: Molekularstrahl-Epitaxie (*Molecular Beam Epitaxy* – MBE), Flüssigphasen-Epitaxie (*Liquid Phase Epitaxy* – LPE) oder Metallorganische Gasphasenepitaxie (*Metalorganic Vapor Phase Epitaxy* – MOVPE), um nur einige zu nennen. Auf letztere soll hier im Speziellen eingegangen werden, da sie die in dieser Arbeit verwendete Methode ist. Neben der Abkürzung MOVPE finden auch oft OMVPE (*Organometallic Vapor Phase Epitaxy*) oder MOCVD (*Metalorganic Chemical Vapor Deposition*) Verwendung, die das identische Verfahren benennen. Das Verfahren geht auf Manasevit [35] zurück, ein umfassender Überblick ist in [36] gegeben. Bevor in Kapitel 3.1 der Aufbau einer MOVPE-Anlage und die verwendeten Ausgangsstoffe und Wachstumsparameter beschrieben werden, soll nun auf die mikroskopischen Vorgänge bei der Abscheidung durch MOVPE eingegangen werden. Einige Aspekte sind dabei ähnlich wie bei anderen Epitaxieverfahren, andere sind MOVPE-spezifisch.

Bei der MOVPE werden die Ausgangsstoffe, auch Quellen genannt, in Form von metallorganischen Verbindungen in einem laminaren Gasstrom eines inerten Trägergases über das einkristalline, auf typisch 500°C bis 750°C geheizte Substrat geleitet. Über dem Substrat bildet sich eine quasi stationäre Gasschicht aus, die einen starken Temperaturgradienten aufweist und durch die die Ausgangsstoffe zum Substrat diffundieren. Dabei findet eine thermische Vorzerlegung der Ausgangsstoffe statt. Auf dem Substrat angekommen, werden die Moleküle adsorbiert und es kann eine weitere durch das Substrat katalysierte [36, S. 176] Zerlegung stattfinden. Nach einer Diffusion auf der Kristalloberfläche geschieht schließlich der Einbau in den Kristall oder aber die erneute Desorption, der auch die abgespaltenen Restmoleküle unterworfen sind. Der Vorgang ist in Abbildung 2.5 skizziert, die detaillierten Reaktionsabläufe in diesem Prozess sind aber weitgehend unbekannt.

MOVPE ist ein Nichtgleichgewichtsprozess, denn der in der Gasphase zur Verfügung gestellte Partialdruck der Ausgangsstoffe ist bei typischen Wachstumsbedin-

gungen viel größer als der Gleichgewichtspartialdruck der entsprechenden Elemente über dem entstehenden Kristall.⁴ Die Oberflächenreaktionen sind also schnell und bei normalen Wachstumsbedingungen ist die Wachstumsgeschwindigkeit durch die Diffusion der Ausgangsstoffe durch die Gasphase zur Oberfläche begrenzt (was sich in praktisch temperaturunabhängigen Wachstumsraten äußert). Da der Gleichgewichtspartialdruck (in Bezug auf den entstehenden Kristall) der Ver-Komponenten Arsen oder Phosphor viel größer als der der IIIer-Komponenten ist, muss die Ver Komponente im Überschuss angeboten werden. Auch in Wachstumsunterbrechungen, also wenn keine IIIer Quelle zur Verfügung gestellt wird, muss der Kristall durch Zugabe der Ver Quelle stabilisiert werden. Der während des Wachstums zur Verfügung gestellte IIIer Partialdruck bestimmt die Wachstumsgeschwindigkeit.

Das sogenannte V/III-Verhältnis ist definiert als der Quotient aus der Summe der Partialdrücke der Ver Ausgangsstoffe und der Summe der Partialdrücke der IIIer Ausgangsstoffe. Das V/III-Verhältnis der letztendlich an der Kristalloberfläche zur Verfügung gestellten Elemente ist dabei natürlich stark von den Zerlegungseigenschaften der Quellen beeinflusst.

Das Wachstum von Kristallen per MOVPE ist Effekten unterworfen, die dazu führen, dass der Aufbau des abgeschiedenen Kristalls oft nicht der Abfolge der im Gasstrom zugeführten Ausgangsstoffe entspricht. Neben dem Substrat in amorpher Form abgeschiedenes Material kann wieder abdampfen und so in den Gasstrom gelangen, von wo es in den wachsenden Kristall eingebaut werden kann. Diese Verschleppung äußert sich speziell an Grenzflächen, bei denen von einem auf das andere Material „umgeschaltet“ wird. Ein inhärenter Effekt ist die sogenannte Segregation, bei der nur ein gewisser Teil einer angebotenen Spezies in einen Mischkristall eingebaut wird, wobei das zusätzlich angebotene Material auf dessen Oberfläche angereichert wird. Dies wird speziell für indiumhaltige Schichten beobachtet. Diese beiden Effekte werden bei der Untersuchung des Materialsystems (GaIn)P/GaAs in Kapitel 4.2 eine große Rolle spielen. Ein Überblick über die Literatur zu diesem Materialsystem ist in Kapitel 2.5.1 gegeben.

Die Morphologie des entstehenden Kristalls kann durch verschiedene Wachstumsmechanismen bestimmt werden. Im Allgemeinen angestrebt wird das Monolage-für-Monolage-Wachstum, das sogenannte Frank-van der Merwe-Wachstum. Es entstehen dabei Monolagen-Inseln, die sich immer weiter ausdehnen, bis sie eine geschlossene Lage bilden. Erst dann findet Wachstum in der nächsten Lage statt. Beim sogenannten Volmer-Weber-Wachstum bilden sich bevorzugt dreidimensionale Inseln, die erst nach Abscheidung einer gewissen Schichtdicke zu einer homogenen, wenn auch naturgemäß recht rauen geschlossenen Schicht zusammenwachsen. Beim Stranski-Krastanow-Wachstum entstehen auf einer dünnen Benetzungsschicht dreidimensionale Inseln. Es tritt bei hochverspannten Systemen auf und wird etwa zur Abscheidung von Quantenpunkten ausgenutzt.

Die Fehlorientierung, also der Winkel, um den die Oberflächennormale des Substrates von einer Kristallrichtung hoher Symmetrie⁵ abweicht, hat starken Einfluss auf den Wachstumsmodus. Mit steigender Fehlorientierung rücken die vom Substrat vorgegebenen Monolagen-Stufen näher zusammen und es tritt bevorzugt sogenanntes *step-flow*-Wachstum auf, das eng mit dem Frank-van der Merwe-Wachstum verwandt ist und bei dem ein Einbau immer an den vorgegebenen Stufen geschieht [38–40]. Durch kurze Stufenabstände kann somit ein dreidimensionales Wachstum unterdrückt werden [24, 41].

Andererseits kann man gerade bei Epitaxieschichten, die auf fehlorientierten (sogenannten vizinalen) Substraten abgeschieden wurden, auf der Oberfläche oft

⁴Bei dieser Überlegung geht man der Einfachheit halber von einer vollständigen Zerlegung der Ausgangsstoffe schon in der Gasphase aus [36, S. 108ff].

⁵In dieser Arbeit ist dies immer [100]. Prinzipiell ist das Wachstum natürlich auch auf anderen Substratorientierungen möglich, wie z.B. (111)A oder B, (311), etc. Siehe dazu etwa [37].

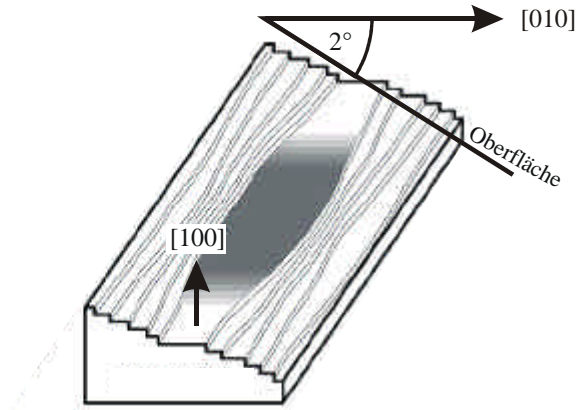


Abbildung 2.6: Skizze der Geometrie von Makrostufen. Die gezeigte Fehlorientierung entspricht den in dieser Arbeit verwendeten vizinalen Substraten.

eine ganz spezifische Art von Aufräumung, nämlich Makrostufen beobachten. Dabei bilden sich weite Bereiche von glatten (100)-Oberflächen aus, die von Stufen von mehreren Monolagen Höhe begrenzt sind. Der englische Ausdruck hierfür ist *step-bunching*. Die Geometrie einer Makrostufe ist in Abbildung 2.6 skizziert und AFM-Aufnahmen von makrogestuften Grenzflächen finden sich in Abbildung 4.27 und 4.28.

Bei MOVPE-gewachsenen GaAs-Strukturen wurde erstmals 1990 von Fukui et al. Makrostufenbildung durch Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen nachgewiesen [10]. Shinohara et al. [18] führten rasterkraftmikroskopische Untersuchungen auf (100) GaAs Oberflächen mit verschiedenen Fehlorientierungen durch und Hata et al. [19] betrachteten die Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Wachstumstemperatur. Makrostufen wurden auch auf vizinalen GaAs (111)A Substraten [42] und anderen nicht-(100) Substraten [43] beobachtet, der Einfluss von Dotierung [44] und Oberflächenrekonstruktion [45] wurde dokumentiert. Auch bei Siliziumkristallen mit verschiedenen Orientierungen wurde Makrostufenbildung mittels Rasterelektronenmikroskopie mit niederenergetischen Elektronen [46, 47] oder in-situ Röntgenstreuung [48] untersucht. Ein klassisches Beispiel ist die Makrostufenbildung von Silber unter Einfluss von Sauerstoff, die etwa durch Ozcomert et al. in situ mittels Rastertunnelmikroskopie beobachtet wurde [49].

Nur bei den letzten vier genannten Untersuchungen handelt es sich um in-situ-Verfahren, die also auch Auskunft über die Dynamik dieses Prozesses geben können. Speziell unter MOVPE-Bedingungen ist aber der Einsatz von in situ-Verfahren sehr schwierig. Allenfalls optische Verfahren wie in [50] oder Röntgenstreuung [48] wären einsetzbar.⁶ Denn die Gasphase verhindert den Einsatz von Elektronenstrahl-Verfahren und hohe Temperaturen machen den Einsatz direkt abbildender Verfahren wie Rasterkraftmikroskopie oder Rastertunnelmikroskopie praktisch unmöglich. Die Probe muss also zur Analyse zunächst abgekühlt werden, in der Hoffnung, dass dabei keine morphologischen Veränderungen auftreten. Letzteres wird bei der Interpretation der an Oberflächen erzielten Ergebnisse sehr oft stillschweigend vorausgesetzt [18–20], ist aber, wie auch die Untersuchungen in dieser Arbeit belegen⁷, im Allgemeinen nicht gegeben. Man ist also bei der Analyse der Dynamik der Makro-

⁶Hier wurde aber als extrem intensive Röntgenquelle ein Synchrotron benutzt. Eine entsprechende Untersuchung unter MOVPE-Bedingungen wäre also mit einem sehr großen experimentellen Aufwand verbunden.

⁷Siehe dazu Kapitel 4.3.1.

stufenbildung von per MOVPE hergestellten Proben auf die ex situ-Untersuchung innerer Grenzflächen, die ja praktisch „eingefrorene“ Wachstumsoberflächen darstellen, angewiesen. Eine entsprechende Studie liegt nun vor und wird in Kapitel 4.3.1 dieser Arbeit dargestellt. Die dabei verwendete experimentelle Methode ist in Kapitel 4.1 beschrieben.

In einer theoretischen Arbeit wies Herring [51] bereits 1951 auf die Reduzierung der freien Oberflächenenergie durch Facettierung hin (als Facettierung bezeichnet man die Ausbildung von Bereichen, deren Oberflächenorientierung nicht der vorgegebenen Kristallorientierung entspricht). Cabrera [52] machte die enge Analogie des Prozesses zur spinodalen Entmischung deutlich, für die Bray eine zeitliche Entwicklung der Domänengröße L mit t^n berechnete, wobei sich je nach System $n=\frac{1}{4}$ oder $n=\frac{1}{3}$ ergibt [53]. Marchenko [54] bestätigte, dass eine regelmäßige, makrogestufte Oberfläche die thermodynamische Gleichgewichtsstruktur von Kristallen sein kann. Theorien für die Dynamik der Makrostufenbildung verfolgen verschiedene Ansätze:

Für eine *isolierte* Makrostufe modellierte Mullins 1961 den Transport und Einbau der Kristallspezies [55] und kommt in dem für Halbleiter zutreffenden Fall von Oberflächendiffusion zu dem Ergebnis, dass die Stufenbreite mit der vierten Wurzel der Zeit anwächst. Liu und Metiu verwenden ein ähnliches, verfeinertes Modell und erhalten das Resultat, dass die typischen Längen des Unordnungsprofils in einem eindimensionalen Modell logarithmisch mit der Zeit anwachsen, beziehungsweise wie $t^{0,13}$ für ein zweidimensionales Modell mit Oberflächendiffusion [56]. Jeong und Weeks erhalten innerhalb eines eindimensionalen [57] und eines zweidimensionalen [58] Modells, das die Rekonstruktion⁸ der Makrostufenoberflächen als die treibende Kraft für ihre Bildung modelliert, für eine *isolierte* Makrostufe eine Breite l , die wie bei Mullins mit der vierten Wurzel der Zeit t anwächst. Hat sich jedoch ein regelmäßiges Muster von Makrostufen ausgebildet, so kommt in diesem Modell deren Wachstum zum Erliegen. Tersoff [61, 62] simuliert in einem recht einfachen eindimensionalen Modell für eine gespannte Heteroepitaxieschicht die Makrostufenbildung und erhält im Fall ohne zusätzliche Deposition von Material ebenfalls den Zusammenhang $l \sim t^{\frac{1}{4}}$, wie in [55] und [57, 58]. Tersoff betrachtet aber keine isolierte Stufe, sondern eine gleichmäßig in immer höhere Makrostufen facettierende Oberfläche, was den experimentellen Beobachtungen in dieser Arbeit entspricht (s. Abb. 4.28). Er weist auch darauf hin, dass die Makrostufenbildung während der Deposition einer Schicht unterdrückt sein kann.

Des Weiteren gibt es eine Vielzahl von theoretischen Arbeiten, die eine Ausbildung von Makrostufen während der Deposition der Schicht modellieren, etwa in [63–65].

Der Wachstumsprozess auf *exakten* Substraten wurde in einer Reihe von Veröffentlichungen simuliert (etwa [66–68]), wobei die Flächen der simulierbaren Oberflächen aber sehr klein sind. Der Prozess erscheint allerdings auch zu komplex, um in einer einfachen Monte-Carlo-Simulation erfasst zu werden und die Modelle sind auf eine Reihe konkreter Parameter angewiesen, die im Allgemeinen nicht direkt experimentell zugänglich sind. Auch der Einfluss von MOVPE-spezifischen Umständen wie Oberflächenrekonstruktionen [59, 60] oder das Vorhandensein von organischen Restmolekülen, die bei rastertunnelmikroskopischen Studien an abgekühlten Oberflächen nachgewiesen werden konnten [69], wird in keinem Modell berücksichtigt.

Wie bei der Detektion von Makrostufen gilt natürlich auch hier, dass allenfalls optische Methoden [50, 60] in situ-Untersuchungen während der MOVPE ermöglichen und deren Interpretation alles andere als eindeutig ist. In dieser Arbeit wird die Struktur innerer Grenzflächen in Abhängigkeit von den Wachstumsbedingungen

⁸Rekonstruktion bezeichnet den Vorgang, dass die Bindungen an der Oberfläche des Kristalles in regelmäßiger Art und Weise umgruppiert werden und sich dadurch auch die Anordnung der Atome an einer Oberfläche gegenüber einer Volumenschicht verändert. Dies führt zu einer Minimierung der Oberflächenenergie. Siehe etwa [59, 60].

mittels einer neuen Methode (s. Kap. 4.1) untersucht, die erstmals deren dreidimensionale Struktur auf lateralen Maßstäben im Mikrometerbereich zugänglich macht. Es ergeben sich neue Erkenntnisse wie etwa das Vorhandensein zweier unabhängiger, mesoskopischer und makroskopischer Rauigkeitsskalen (s. Kap. 4.4.1). Eine theoretische Erklärung dieser Beobachtungen steht noch aus.

2.3. Unordnung und elektronische Eigenschaften

Dieses Kapitel soll sich mit den Auswirkungen von Unordnung auf die elektronischen Eigenschaften von Quantentöpfen beschäftigen. Wie im Folgenden deutlich werden wird, ist Unordnung ein bei Halbleiterheterostrukturen inhärentes Phänomen, das deren elektronische Eigenschaften in bedeutendem Ausmaß prägt. Es soll hier im Wesentlichen auf die linear optischen Eigenschaften von Einfach-Quantentöpfen eingegangen werden, da dies den in dieser Arbeit angewandten experimentellen Methoden und untersuchten Systemen entspricht.

Der Zusammenhang zwischen den optischen Eigenschaften von Quantentöpfen und der ungeordneten Morphologie ihrer Grenzflächen wurde von Weisbuch et al. [2] bereits 1981 erkannt. Wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt, wird die Quantisierungsenergie eines Elektrons (und Loches) bei dünneren Quantentöpfen sehr stark von der Dicke des Topfes beeinflusst. Schwankt die Breite eines Topfes nun von Ort zu Ort, so hat dies von Ort zu Ort unterschiedliche Exzitonen-Übergangsenergien zur Folge. Die optische Anregung dieser Exzitonen kann also bei einem Quantentopf mit stärkerer Dickenschwankung über einen weiteren energetischen Bereich erfolgen als bei einem Quantentopf mit glatterer Morphologie. Eine stärkere Dickenschwankung wirkt sich also in einer Verbreiterung der Absorptions-„Linie“ aus.

Die optischen Eigenschaften von Quantentöpfen, wie etwa die Linienbreite der exzitonenischen Absorption oder Photolumineszenz, wurden in den folgenden Jahren zu einem allgemein üblichen Qualitätsmerkmal für die morphologische Güte von Heterostrukturen [70]. Insbesondere die Aufspaltung der exzitonenischen Absorption in diskrete *Peaks* wurde als die Signatur atomar glatter Grenzflächen gewertet, wobei die Topfbreite durch reine Monolagenfluktuationen der Grenzflächen in diskreten Schritten schwankt, die genau den gefundenen Übergangsenergien entsprechen. Es wurde argumentiert, dass eine Monolagenaufspaltung dann aufträte, wenn die laterale Skala der (atomar glatten) Wachstumsinseln wesentlich größer als der Exzitonenradius sei.⁹ In der Tat konnten in transmissionselektronenmikroskopischen (TEM-) Untersuchungen Monolagenstufen an AlAs/GaAs-Grenzflächen nachgewiesen werden [7, 11].

In einer genauen Analyse von Photolumineszenz- (Anregungs-) Spektren, die an verschiedenen Probenstellen aufgenommen waren, konnten Warwick et al. [3] jedoch zeigen, dass die Aufspaltung dieses *Peaks* keineswegs immer gleich groß ist und statt „Inselgrößen“ vielmehr das Spektrum der Rauigkeit der Grenzflächen betrachtet werden sollte. Gammon et al. [4] konnten an zwei gezielt inhomogen abgeschiedenen Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen deponiert wurden, zeigen, dass die Photolumineszenzspektren beider Proben zwar „Monolagen“-Aufspaltungen aufwiesen, die absoluten Übergangsenergien bei beiden Proben aber nicht übereinstimmten. Sie folgerten, dass neben den lateral großskaligen Monolagen-Fluktuationen der Grenzflächen zusätzlich eine mikroskopische Rauigkeit der Grenzflächen auf Skalen unterhalb des Exzitonenradius von Bedeutung sein musste. Dies konnte von Grousson et al. [71] mittels Photolumineszenzmessungen mit kleinen Spotgrößen (von

⁹Entscheidend für die Quantentopfbreite ist natürlich die Korrelation der Morphologie seiner beiden Grenzflächen. Bei starker Korrelation kann auch bei endlicher Grenzflächenrauigkeit die Schwankung der Quantentopfbreite praktisch verschwinden, wie dies etwa für einige der in Kapitel 4.4.2 vorgestellten Proben vermutet werden muss.

etwa einem Mikrometer) und rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen¹⁰ bestätigt werden. Auch Fujiwara et al. [72] deuteten die Ergebnisse ihrer zeitaufgelösten Photolumineszenz-Experimente im Sinne einer Mikrorauigkeit der Grenzflächen.

Die Folgen von kleinskaliger Unordnung und von Mikrorauigkeit auf die Absorption eines Quantentopfes wurden Baranovskii et al. [73] und von Schnabel et al. [74], Zimmermann et al. [75] wie auch Stroucken et al. [76] in theoretischen Modellen berechnet. Sie erhalten asymmetrische *Peak*-formen, worauf in Kapitel 4.4.2 noch eingegangen werden wird. Der Übergang von Mikrorauigkeit zu makroskopischen Inseln wurde von Castella und Wilkins [77] modelliert, die das allmähliche Aufspalten des exzitonischen *Peaks* mit zunehmender Größe der Inseln beobachten, wobei sie als die entscheidende Längenskala die sogenannte Lokalisationslänge, also die minimale Inselgröße, die ein Exziton lateral lokalisieren kann, identifizieren konnten.

Einen weiteren Beitrag auf einer der Mikrorauigkeit ähnlichen Längenskala liefert die sogenannte Legierungsunordnung. Außer im Fall von AlAs/GaAs Quantentöpfen¹¹ besteht in jedem Fall entweder die Barriere oder der Topf (oder beide) aus einem Mischkristall, der einer statistischen Verteilung der verschiedenen Atome unterworfen ist. In einem endlichen Volumen findet man also auch bei idealer statistischer (Binomial-) Verteilung eine lokal schwankende Zusammensetzung des Kristalls. In einem einfachen semiklassischen Modell setzten Schubert et al. [1] dieses endliche Volumen mit dem durch den Exziton-Bohrradius bestimmten Exzitonenvolumen gleich und berechneten so die statistische Schwankung der Zusammensetzung, der ein Exziton unterworfen ist. Diese Zusammensetzungsschwankung ist mit einer Schwankung der Bandlücke verknüpft, die sich auf eine Verbreiterung der Absorptionslinie auswirkt. Diese für Volumenhalbleiter entwickelte Theorie wurde von Singh und Bajaj auf Quantentöpfe erweitert [78]. Eine quantenmechanische Theorie wurde von Basu entwickelt [79], die schon für ausschließliche Legierungsunordnung sehr komplizierte Terme beinhaltet. Wird ein kombinierter Einfluss von Legierungs- und Grenzflächenrauigkeit angenommen, so bedarf dies einer an das jeweilige Materialsystem angepassten quantenmechanischen Theorie, wie sie etwa in [80] für Zn(SeTe)/ZnTe-Quantentöpfe hergeleitet wird.

Die exzitonische Photolumineszenz, also die optische Emission weist in ungeordneten (also realen) Quantentöpfen bei tiefen Temperaturen immer eine gewisse Rot-Verschiebung (also eine Verschiebung zu kleineren Energien) gegen die exzitonische Absorption auf. Der Abstand der *Peak*maxima wird als *Stokes-shift* bezeichnet. Er rührt daher, dass die bei der Absorption erzeugten Exzitonen sich in der durch die Unordnung vorgegebenen „Potentiallandschaft“ in der Quantentopfebene bewegen können und dabei bevorzugt in Regionen mit kleinerer Energie wandern. Die energetische Verschiebung von Absorption und Emission kann auch andere Ursachen wie etwa den *Moss-Burstein-shift* (s.u.) haben. Trotzdem wird in dieser Arbeit der energetische Abstand der Maxima von Absorption und Emission generell als *Stokes-shift* bezeichnet, wie dies auch allgemein üblich ist. Zunächst soll nun der Fall des undotierten Halbleiters, also der *Stokes-shift* im eigentlichen Sinne, weiter diskutiert werden.

Falls die Potentialfluktuationen klein gegenüber der thermischen Energie $k_B T$ der Exzitonen ist, kann man annehmen, dass sich ein thermisches Gleichgewicht einstellt, die Exzitonen also gemäß der Boltzmannverteilung über die gegebenen Zustände verteilt werden. Nimmt man an, dass die exzitonische Absorption Gaußförmig ist, so kommt man zu dem Ergebnis, dass der *Stokes-shift* quadratisch mit der Standardabweichung der Zustandsdichte (also der Linienbreite der Absorption)

¹⁰Diese fanden allerdings (selbstverständlich) ex situ an abgekühlten Proben statt und sind daher wohl nur sehr bedingt mit der Morphologie der Grenzflächen der Quantentöpfe vergleichbar.

¹¹Bei allen anderen Kombinationen von binären Materialien wären die entstehenden Verspannungen zu groß. Vgl. Abb. 2.1.

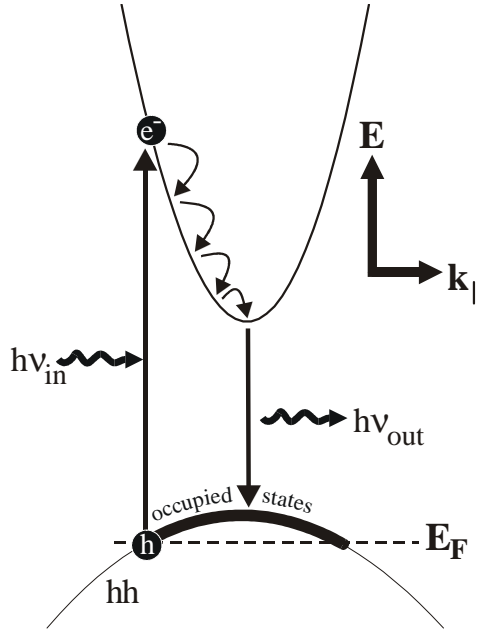


Abbildung 2.7: Entstehung des *Moss-Burstein-shifts* zwischen Absorption ($h\nu_{\text{in}}$) und Emission ($h\nu_{\text{out}}$). Er beträgt dann $\Delta E_{\text{MB}} = h\nu_{\text{in}} - h\nu_{\text{out}}$. Nähere Erläuterungen finden sich im Text.

anwächst und dem Kehrwert der Temperatur proportional ist [75,81].

Im Falle von sehr niedrigen Temperaturen, wenn also $k_B T$ viel kleiner als die Standardabweichung der Zustandsdichte ist, kann man annehmen, dass die Exzitonen in lokalen Minima der Potentialverteilung lokalisiert werden und dort rekombinieren. Dies stellt die Frage nach der Dichteverteilung lokaler Minima einer skalaren Funktion in zwei Variablen (dem Potential in Abhängigkeit von den Koordinaten in der Ebene). Fang Yang und Wilkinson [82–84] haben sich mit diesem quasi rein geometrischen Problem befasst und kommen zu dem Ergebnis, dass unter Annahme einer Gauß’schen Verteilung der Zustände und einer Gauß’schen räumlichen Korrelation der „Potentiallandschaft“ eine direkte Proportionalität zwischen dem *Stokes-shift* und der Linienbreite der Absorption besteht. Die Proportionalitätskonstante hat den Wert 0,553. Fang Yang und Wilkinson verweisen auf die Universalität dieses Zusammenhanges, da er die experimentellen Daten einer Vielzahl von Proben in unterschiedlichen Materialsystemen gut beschreibt. Auch in der Diskussion der optischen Daten in Kapitel 4.3.2, 4.4.2 und vor allem 4.5 wird dieser Zusammenhang eine wichtige Rolle spielen. Es wird dabei vielfach die Frage aufgeworfen werden, inwieweit ein solch (bestehend) einfaches Modell die experimentellen Daten beschreiben kann. In Kapitel 4.5 werden anhand der an (GaIn)As/GaAs-Quantentöpfen gewonnenen Daten einige heuristische Gleichungen aufgestellt und diese dann auch in Zusammenhang mit dem Yang-Modell diskutiert.

2.4. Der *Moss-Burstein-shift*

Bei modulationsdotierten Proben tritt ein Effekt auf, der wie der *Stokes-shift* zu einer Verschiebung der Emission gegen die Absorption führt. Da er in dieser Arbeit nicht Forschungsthema, sondern einen unerwünschten Artefakt darstellt, soll er hier nur kurz diskutiert werden.

Sind die Barrieren um einen Quantentopf dotiert, so erfolgt ein Transfer von Ladungsträgern in den Topf. Als Beispiel soll hier p-Dotierung dienen, wie sie in Abbildung 2.7 dargestellt ist und der Situation bei (AlGa)As/GaAs-Quantentöpfen entspricht. Dieser Transfer führt dazu, dass die tiefsten Zustände besetzt werden, das Fermi-Niveau also im Valenzband liegt. Da alle Zustände bis zur Fermi-Energie besetzt sind, können sie nicht zur optischen Absorption beitragen. Ein Loch kann optisch erst bei endlichem k_{\parallel} -Wert, also „höher“ im Valenzband erzeugt werden. Da nur senkrechte Übergänge optisch erlaubt sind, ist dies auch mit der Erzeugung eines Elektrons bei diesem k_{\parallel} , also „hoch“ im Leitungsband verbunden. Nach einer energetischen Relaxation dieses Elektrons erfolgt die Rekombination bei $k_{\parallel}=0$, also mit geringerer Energie als die Absorption. Diesen Unterschied bezeichnet man als *Moss-Burstein-shift* [85].

Bei der Annahme eines Quantentopfes mit parabolischen Bändern (und also konstanten zweidimensionalen Zustandsdichten D) ist nun die Berechnung sehr einfach (N_S bezeichnet die Flächenladungsdichte, m_{eff} die effektiven Massen mit Index e für Elektron und h für Loch, ΔE ist die Erhöhung der optischen Übergangsenergie, der Index C bezeichnet das Leitungs- der Index V das Valenzband).

$$\Delta E_V = D_V \cdot N_S = \frac{\pi \hbar^2}{m_{eff,h}} \cdot N_S$$

Aus der Dispersion der Bänder $E(k_{\parallel}) \sim \frac{1}{m_{eff}} \cdot k_{\parallel}^2$ folgt:

$$\Delta E_L = \frac{m_{eff,h}}{m_{eff,e}} \cdot \Delta E_V$$

und also

$$\Delta E_{MB} = \Delta E_L + \Delta E_V = \pi \hbar^2 \left(\frac{1}{m_{eff,e}} + \frac{1}{m_{eff,h}} \right) \cdot N_S$$

Dabei ist es egal, ob von p- oder n-Dotierung ausgegangen wird. Bei einem GaAs-Quantentopf¹² ergibt sich für den *Moss-Burstein-shift*:

$$\Delta E_{MB} = \frac{N_S}{10^{11} \text{cm}^{-2}} \cdot 4,1 \text{meV}$$

Die Flächenladungsdichte N_S muss nun aufgrund der Bandverbiegung selbstkonsistent durch Lösung der Poisson-Gleichung aus den gegebenen Strukturparametern berechnet werden. Diese Berechnungen wurden freundlicherweise von L. Gottwaldt (PTB Braunschweig) mittels eines Computerprogrammes von G. Snider (University of Notre Dame, Illinois) durchgeführt.

2.5. Untersuchte Materialsysteme

2.5.1. Galliumindiumphosphid

Der Mischkristall $(\text{Ga}_x\text{In}_{1-x})\text{P}$ weist bei einem Galliumgehalt von $x=51,6\%$ dieselbe Gitterkonstante wie GaAs auf, lässt sich also unverspannt auf GaAs abscheiden. Mit seiner relativ großen Bandlücke von etwa 1,9eV ist es technologisch etwa als Ersatz für (AlGa)As in Halbleiter-Lasern [21,87,88] interessant, wovon man sich eine erhöhte Langzeitstabilität erhofft. Der Einsatz in elektronischen Bauelementen wie etwa Heterobipolar-Transistoren gründet sich insbesondere auf die hohe Valenzbanddiskontinuität des Materials zu GaAs [89]. (GaIn)P wird auch in Leuchtdioden [90] und Solarzellen [91] verwendet.

¹²Bei GaAs gilt: $m_{eff,e} = 0,067m_e$ und $m_{eff,h} = 0,48m_e$ [86].

Gitterangepasstes (GaIn)P zeigt die Eigenschaft, dass die Bandlücke bei *konstanter* Zusammensetzung von den gewählten Wachstumsparametern wie Temperatur, V/III-Verhältnis und Substratorientierung abhängt [92]. Dies ist eine Folge einer nicht-statistischen, je nach Wachstumsbedingungen mehr oder weniger geordneten Anordnung der Gallium- und Indiumatome auf den IIIer-Gitterplätzen im Kristall, die sich alternierend auf den $\{111\}$ B-Ebenen anreichern. Ordnungsphänomene wurden auch bei anderen Verbindungshalbleitern festgestellt, bei (GaIn)P ist der Effekt aber besonders ausgeprägt.

Interessant ist dabei die Frage nach den Diskontinuitäten der Leitungs- und Valenzbänder von (GaIn)P und GaAs, die für die elektronischen Eigenschaften von Heterostrukturen wie etwa Quantentöpfen von entscheidender Bedeutung ist. Dieser Punkt wurde in einer großen Anzahl von Veröffentlichungen mit verschiedenen Methoden und oft widersprüchlichen Ergebnissen untersucht.

Sogar zu der Frage, ob es sich bei der Bandkantendiskontinuität zwischen (GaIn)P und GaAs um einen Typ-I oder Typ-II Übergang (siehe Abbildung 2.4) handelt, findet man verschiedene Aussagen. Auch bei den Autoren, die eine Typ-I Bandkantendiskontinuität beobachten [89, 93–99], variieren die Werte für die Aufteilung der Bandlückendifferenz auf die Diskontinuitäten in Leitungs- und Valenzband stark. Man findet für das Verhältnis von Leitungsbanddiskontinuität zur gesamten Bandlückendifferenz Werte zwischen $\Delta E_C / \Delta E_g = 13\%$ [89, 95] und $\Delta E_C / \Delta E_g = 46\%$ [94, 97], wobei sich die Werte in den verschiedenen Veröffentlichungen recht gleichmäßig über dieses Intervall verteilen. In [100–103] werden optische Experimente an (GaIn)P/GaAs-Heterostrukturen im Sinne einer Typ-II Bandkantendiskontinuität interpretiert, wobei die Leitungsbandkante im (GaIn)P unter der von GaAs liegt.

Die Streuung dieser Werte kann nun daher rühren, dass mit einer Variation des Ordnungsgrades der (GaIn)P-Schichten die Diskontinuitäten der Valenz- und Leitungsbandkanten zwischen (GaIn)P und GaAs sich ändern, wie dies Froyen et al. [104] in einer theoretischen Arbeit berechnet haben. Sie erhalten für (völlig) ungeordnetes (GaIn)P eine Typ-I Diskontinuität mit $\Delta E_C / \Delta E_g = 25\%$ und einen allmählichen Übergang zu Typ-II Diskontinuität mit steigendem Ordnungsgrad. Da die in den verschiedenen Experimenten betrachteten Heterostrukturen unter verschiedenen Wachstumsbedingungen, sogar mittels verschiedener Epitaxie-Verfahren abgeschieden wurden und daher wohl auch verschiedene Ordnungsgrade aufweisen, könnte dies die Variation der gefundenen Werte der Bandkantendiskontinuitäten (wenn auch nicht alle gefundenen Absolutbeträge) erklären.

Die Beobachtung, die einige Autoren zu der Folgerung einer Typ-II Diskontinuität führte [100–102], nämlich eine intensive Lumineszenz von (GaIn)P/GaAs-Heterostrukturen unterhalb der Bandkante von GaAs (die sogenannte „Q-Linie“), wurde von anderen Autoren aber als Folge von Verschleppungs- Segregations- und Austausch-Effekten während des Epitaxieprozesses interpretiert, wobei an den Grenzflächen Schichten mit niedriger Bandlücke entstehen [29, 105–109]. Dabei wurden die erste, die (GaIn)P→GaAs Grenzfläche als Quelle der Q-Linie identifiziert [29, 107–109]. Es wurde demonstriert, dass eine GaP-Zwischenschicht an der Grenzfläche die optischen Eigenschaften entscheidend verbessern und die Q-Linie zum Verschwinden bringen kann [106, 107, 110, 111], was allerdings in [108] nicht reproduziert werden konnte. Die Verbesserung wird darauf zurückgeführt, dass der Austausch von Phosphor und Arsen an der (GaIn)P→GaAs Grenzfläche und somit eine (GaIn)(AsP)-Mischkristallbildung verhindert wird [107]. In [102] wird dieser Effekt als eine Modifikation der Bandkantendiskontinuität durch die GaP-Zwischenschicht von Typ-II nach Typ-I interpretiert.

Doch auch ohne GaP-Zwischenschichten wurde von „normalen“ Typ-I Quantentöpfen ohne Q-Linie berichtet [112–115], deren PL-Übergangsenergien allerdings von Veröffentlichung zu Veröffentlichung schwanken [114]. Dafür wurde Indium-Segregation [112, 114–117] und Phosphor-Arsen Austausch [114, 115] an den Grenz-

flächen verantwortlich gemacht.

Bei diesen Untersuchungen kamen die Epitaxieverfahren MOMBE (*Metalorganic Molecular Beam Epitaxy*, auch CBE, *Chemical Beam Epitaxy* genannt) und MOVPE zum Einsatz, wobei jedoch nur Omnes, He und Razeghi [112, 118] optisch einwandfreie Quantentöpfe ohne GaP Zwischenschichten mittels MOVPE herstellen konnten. Die sehr guten Ergebnisse der ersten Veröffentlichung [112] konnten jedoch in späteren Arbeiten [118] nicht reproduziert werden. Eine niedrige Wachstumstemperatur um 500°C, wie sie in der MOMBE üblich ist und auch in erfolgreichen MOVPE-Experimenten [110–112, 118] verwendet wurde, scheint dabei ein wesentlicher Faktor zu sein. Dies ist verständlich, wenn man in Betracht zieht, dass die zur strukturellen Degradation beitragenden Prozesse Segregation und Phosphor-Arsen Austausch bei höheren Temperaturen an Bedeutung gewinnen [114, 115]. Auch sollte bei tiefen Wachstumstemperaturen die Ordnung des (GaIn)P weitgehend unterdrückt sein [92].

Ein wesentlicher Kritikpunkt an der Interpretation der „Q-Linie“ als Folge der Ausbildung einer unerwünschten Grenzschicht mit niedriger Bandlücke ist die Tatsache, dass Berechnungen [114, 115] zeigen, dass die durchweg verbreitete Annahme [29, 100, 101, 105–112, 114–116, 118] von homogenen, unerwünschten Grenzflächenschichten kaum eine solch nachhaltige Verschiebung der Lumineszenz verursachen kann [100, 101]. Allerdings kann etwa hochauflösende Röntgenbeugung [100, 101, 106, 116] (s. Kap. 3.2.1 und 4.2.2), die ein sehr sensitives Verfahren zum Aufspüren verspannter Grenzflächenschichten ist, keine Aussage über die laterale Verteilung der die Verspannung verursachenden Materialien an der Grenzfläche machen.

In Kapitel 4.2 werden (GaIn)P/GaAs Heterostrukturen mit einer Reihe von Methoden untersucht, wobei auch ein neues Verfahren zum Einsatz kommt, das eine dreidimensionale Abbildung der Struktur der inneren Grenzflächen liefern kann (s. Kap. 4.1) und das erstmals eine lateral inhomogene Zusammensetzung der Grenzschicht aufzeigt.

2.5.2. Aluminiumgalliumarsenid

Der Mischkristall $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})\text{As}$ zeichnet sich dadurch aus, dass er für alle Zusammensetzungen x eine dem GaAs sehr ähnliche Gitterkonstante hat, mit einem maximalen Unterschied von 0,12% für reines AlAs. Dadurch lassen sich sehr große, in MOVPE- und MBE-Dimensionen¹³ praktisch beliebige Schichtdicken von (AlGa)As auf GaAs abscheiden. Der Bandlückenunterschied zu GaAs kann dabei zwischen Null und 0,8eV variiert werden (wobei $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})\text{As}$ ab einem Aluminiumgehalt von etwa $x=45\%$ ein indirekter Halbleiter wird). Die Bandkantendiskontinuität zwischen beiden Materialien ist immer von Typ I (Abbildung 2.4), wobei 65% der Bandlückendifferenz als Diskontinuität der Leitungsbandkanten auftreten [30].

Diese Eigenschaften und die Tatsache, dass sich (AlGa)As-Heterostrukturen in exzellenter Qualität epitaktisch herstellen lassen, begründen das große technologische Interesse an diesem Materialsystem und haben es zu einem herausragenden Modellsystem für die Grundlagenforschung an dimensionsreduzierten Halbleitern werden lassen. So findet es einerseits in einer Vielzahl optoelektronischer Bauelemente wie Lasern [36, S. 373ff.], HEMTs (*High Electron Mobility Transistors*) [36, S. 384ff.] oder Solarzellen [36, S. 387ff.] Verwendung. Andererseits wurden grundlegende physikalische Erkenntnisse über Übergitterstrukturen (*Superlattices*)¹⁴ [119], resonantes Tunneln zwischen Quantentöpfen [119], Legierungsunordnung in ternären

¹³Hierbei werden selten Schichtdicken von einigen Mikrometern überschritten. Dies ist für praktisch alle Bauelemente und physikalisch interessante Heterostrukturen auch völlig ausreichend.

¹⁴Ein SL unterscheidet sich von einem MQW durch geringere Barrierendicken zwischen den Quantentöpfen, so dass eine Kopplung zwischen den quantisierten Elektronen- oder Lochzuständen auftritt.

Halbleitern [1] und die Struktur von Grenzflächen in optischen [3,4,71,72] und TEM-Untersuchungen [7–11] an (AlGa)As/GaAs- oder AlAs/GaAs-Heterostrukturen gewonnen.

Beim Wachstum von (AlGa)As-Mischkristallen per MOVPE ist der Einbau von Kohlenstoff und Sauerstoff ein großes Problem [36, S. 296ff.], wobei in (AlGa)As Kohlenstoff ein Akzeptor und Sauerstoff eine tiefe Störstelle ist. Insbesondere die Affinität von Aluminium zu Sauerstoff stellt höchste Anforderungen an die Sauberkeit des Epitaxiesystems und die Reinheit der Ausgangsstoffe. In jüngerer Zeit konnten insbesondere bei der alternativen Arsenquelle Tritertärbutylarsin (TBAs)¹⁵ entscheidende Fortschritte in der Synthese erzielt werden, die TBAs auch bei der Herstellung aluminiumhaltiger Schichten zu einem der Standardquelle Arsin zumindest gleichwertigen Ausgangsstoff machen [120].

Da die Methylgruppe der Gruppe-III Ausgangsstoffe die primäre Quelle für den Kohlenstoffeinbau darstellt, ist eine p-Dotierung von MOVPE-gewachsenen (AlGa)As-Schichten unvermeidbar. Die Dotierung ist aber sehr stark vom verwendeten V/III-Verhältnis abhängig, wobei sie mit steigendem V/III-Verhältnis abfällt. Auch die Substratorientierung hat für Aluminiumkonzentrationen unter 60% entscheidenden Einfluss, wobei auf vizinalen (100)-Substraten wesentlich geringere p-Dotierungen als auf exakten (100)-Substraten erzielt werden [120].

Anhand von GaAs/AlAs-Grenzflächen wird in Kapitel 4.3 und 4.4 dieser Arbeit eine detaillierte Studie der Auswirkung der Wachstumsparameter auf die dreidimensionale GaAs-Grenzflächenmorphologie vorgestellt, die sowohl die Dynamik des Makrostufenwachstums der auf vizinalen Substraten abgeschiedenen Strukturen als auch die makroskopische Ausglättung der auf exakten Substraten abgeschiedenen Grenzflächen sichtbar macht. Zusätzlich konnte diese Morphologie mit den optischen Eigenschaften von (AlGa)As/GaAs-Quantentöpfen korreliert werden, wobei allerdings bei den auf exakten Substraten gewachsenen Strukturen eine Modulationsdotierung der Struktur nicht zu vermeiden war.

2.5.3. Galliumindiumarsenid

Galliumindiumarsenid ($\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x$)As lässt sich bei einem Indiumgehalt von $x=53,2\%$ gitterangepasst auf InP abscheiden und hat dann eine Bandlücke von nur 0,75eV, worauf sich seine große Bedeutung auf dem Gebiet der optoelektronischen Infrarot-Bauelemente gründet, die etwa zur Datenübertragung in Glasfasern Verwendung finden.

Man kann (GaIn)As mit kleineren Indiumgehalten [121] aber auch verspannt auf GaAs abscheiden und so den Wellenlängenbereich von GaAs-basierenden optoelektronischen Bauelementen ins Infrarote erweitern [25]. Die zunächst unerwünscht erscheinende Verspannung bringt aber auch physikalische Effekte mit sich, die für Bauelemente entscheidende Vorteile bringen können. Wie in Kapitel 2.1 bereits erwähnt, bewirkt die Verspannung eines Halbleiterkristalls eine Veränderung der Bandstruktur. Neben der dort schon diskutierten Verschiebung tritt auch eine Verbiegung der Loch-Bänder auf [28]. Dies führt zu einer Reduzierung der Lochmasse für die Bewegung in der Quantentopf-Ebene [122] und zu einer Erhöhung der Mobilität der Ladungsträger [123]. Ist die Verspannung für Einfach-Quantentöpfe kein Problem, so kann sie für Vielfach-Quantentopfstrukturen (*Multiple Quantum Wells*, MQWs) zu Relaxationen und Versetzungen führen, da hier die summierte Schichtdicke der verspannten Schichten eine Rolle spielt. Dies kann man aber dadurch umgehen, dass zwischen zwei druckverspannten (GaIn)As-Schichten eine zugverspannte Ga(AsP)-Schicht gewachsen wird [124]. Dieses als Verspannungskompensation bezeichnete Vorgehen ermöglicht die Abscheidung von Heterostrukturen mit

¹⁵TBAs wurde in dieser Arbeit als ausschließliche Arsenquelle für die Herstellung der Epitaxieschichten verwendet.

gegenüber dem Substrat verspannten Quantentöpfen in praktisch unbegrenzter Gesamtdicke und wurde auch zum Wachstum oberflächenemittierender Laser (*Vertical Cavity Surface Emitting Lasers*, VCSELs) eingesetzt [125, 126].

Um die optischen Übergangsenergien in (GaIn)As/GaAs/Ga(PAs)-MQWs berechnen zu können, wurde von M. Perner im Rahmen seiner Diplomarbeit [127] ein Computerprogramm entwickelt, das unter anderem auch die Effekte von Verspannung auf die Bandstruktur in Betracht zieht. Dieses Programm wurde in dieser Arbeit verwendet, um die optischen Übergangsenergien der (GaIn)As/GaAs Einfachquantentöpfe zu berechnen.

Aufgrund der hervorragenden insbesondere elektronischen Qualität von per MOVPE hergestellten (GaIn)As-Schichten, die der von GaAs gleichkommt [36, S. 305] tritt bei (GaIn)As/GaAs keine Modulationsdotierung auf, was die Güte der optischen Daten gegenüber (AlGa)As-Quantentöpfen verbessert und die Korrelation zu den gewonnenen strukturellen Daten erleichtert (Kapitel 4.3 und 4.4). Auch ist bei diesem Materialsystem eine Abscheidung bei wesentlich tieferen Temperaturen als für (AlGa)As möglich¹⁶, was eine entscheidende Verbesserung der Morphologie der Grenzfläche und somit der optischen Eigenschaften von auf exaktem Substrat abgeschiedenen Quantentöpfen mit sich bringt, die hier erstmals in dieser Art und Weise dokumentiert werden konnte. Zudem kann die Auswirkung von Verspannung auf die Dynamik der Makrostufenbildung untersucht werden.

¹⁶Hier ist vor allem die mangelnde thermische Zerlegung von Trimethylaluminium (TMAI) das Problem.

3. EXPERIMENTELLE METHODEN

3.1. Metallorganische Gasphasenepitaxie

Die mikroskopischen Prozesse beim Wachstum mittels Metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE) wurden bereits in Kapitel 2.2 diskutiert. Hier sollen nun der Aufbau und die Funktionsweise einer Epitaxieanlage näher erläutert werden.

Die Grundvoraussetzungen für eine erfolgreiche und sichere Herstellung von Halbleiter-Heterostrukturen in der MOVPE lassen sich in wenigen Punkten zusammenfassen:

- eine extrem hohe Reinheit der Ausgangsstoffe sowie absolute Dichtigkeit und Sauberkeit des Epitaxiesystems,
- eine stabile und genau definierte Zusammensetzung des zur Verfügung gestellten Gasgemisches,
- ein schneller Wechsel der Zusammensetzung des Gasgemisches,
- eine genaue Regelung der Abscheideparameter Druck und Temperatur sowie der Schaltzeiten und
- eine effektive Reinigung der Restgase von den giftigen Ausgangsstoffen sowie
- eine sichere Überwachung des gesamten Prozesses.

Der Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Anlage ist in Abbildung 3.1 schematisch wiedergegeben. Es handelt sich um das kommerzielle System AIX-200 der Firma Aixtron (Aachen). Das „Herzstück“ ist der Reaktor, in dem die Deposition der Schicht stattfindet. Es handelt sich um einen Niederdruck-Horizontalreaktor, in dem das Substrat horizontal von dem Gasgemisch überströmt wird, das unter einem niedrigen Druck von typisch 50 bis 100mbar steht. Die langgestreckte Geometrie des sogenannten *Liner*rohres, in dem das Gas innerhalb des eigentlichen Reaktors geleitet wird, soll dafür Sorge tragen, dass ein rein laminarer Gasstrom ohne Verwirbelungen entsteht. Dies gewährleistet einen möglichst abrupten Wechsel der Gaszusammensetzung, die das Substrat überströmt. Dazu trägt auch der niedrige Reaktordruck bei, der eine relativ hohe Geschwindigkeit des Gases verursacht. Um die Homogenität der Abscheidung zu maximieren, liegt das Substrat auf einem Drehteller, der in einen mit Siliziumcarbid überzogenen Graphitblock, den sogenannten Suszeptor, eingelassen ist. Dieser wird mittels Halogenlampen geheizt, wobei seine Temperatur mittels eingelassener Thermoelemente bis auf ein Grad genau geregelt wird.

Im sogenannten Gasmischsystem wird das Gasgemisch für die Abscheidung zusammengestellt. Kurze Wege von den Schaltventilen zum Reaktor und kleine „Tot“-Volumina der Schaltventile sorgen für einen abrupten, praktisch instantanen Wechsel des Gasgemisches. In dieser Arbeit werden fast ausschließlich flüssige Quellen (s.u.) verwendet, die in stählernen Behältern, sogenannten *Bubblern*, aufbewahrt und vom Trägergas durch-„blubbert“ werden, so dass sich dieses mit dem jeweiligen Stoff sättigt. Für eine genau definierte Zusammensetzung des Gasgemisches

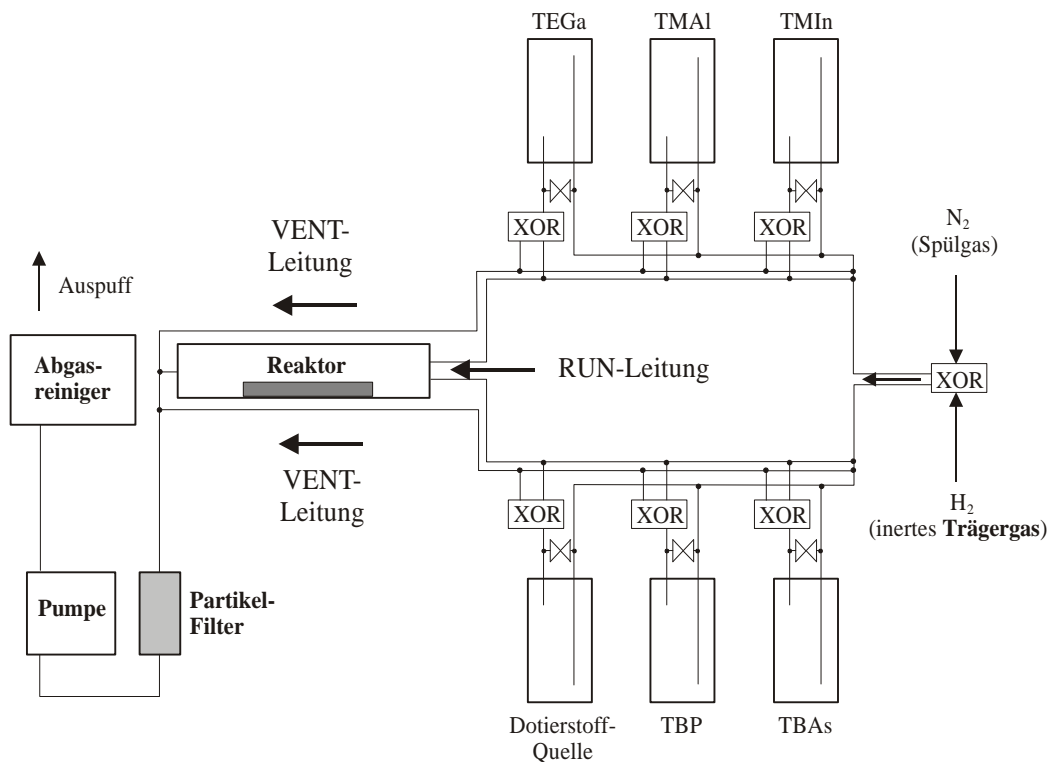


Abbildung 3.1: Vereinfachtes Schema der MOVPE-Anlage

(also genau definierte Partialdrücke der einzelnen Quellen) ist die Temperatur und der Druck im *Bubbler* und der Fluss (Volumen pro Zeit) des sie durchströmenden Trägergases entscheidend. Die *Bubbler* stehen in Temperaturbädern, in denen ihre Temperatur auf ein Zehntel Grad genau geregelt wird. Um eine möglichst große Stabilität der Partialdrücke zu erreichen, werden die Quellen während des gesamten Epitaxieprozesses von Trägergas durchströmt, dessen Fluss, falls die Strukturparameter der zu deponierenden Schicht dies zulassen, möglichst konstant gehalten wird. Das gesättigte (und dann wieder verdünnte) Trägergas wird nun entweder über die sogenannte *Run*-Leitung zur Abscheidung in den Reaktor oder über die sogenannte *Vent*-Leitung am Reaktor vorbei geleitet. Eine Pumpe mit einem vorgeschalteten, elektronisch geregelten Schmetterlingsventil sorgt für einen konstanten Reaktordruck und leitet die Gase an den nasschemischen Abgaswäscher, den sogenannten *Scrubber*, weiter, wo die Gase in zwei Stufen gereinigt werden. Da alle Ausgangsstoffe toxisch sind, wird die Zusammensetzung der Abgase wie auch die Raumluft ständig von einem hochempfindlichen, computergesteuerten Sicherheitssystem überwacht.

Als Ausgangsstoffe finden auf der IIIer Seite **Trimethylgallium** (TMGa), **Triethylgallium** (TEGa), **Trimethylaluminium** (TMAl) und **Trimethylindium** (TMIn) sowie auf der Ver Seite **Tertiärbutylarsin** (TBAs) und **Tertiärbutylphosphin** (TBP) Verwendung. Letztere beiden werden oft als „alternative“ Quellen bezeichnet, da sie die klassischen „Standard“-Quellen Arsin und Phosphin ersetzen. Wie schon erwähnt, wurden in den letzten Jahren bei der Synthese der „alternativen“ Quellen enorme Fortschritte gemacht, so dass die Qualität der mittels „alternativen“ Quellen hergestellten Schichten der mittels „Standard“-Quellen hergestellten Schichten

in nichts nachsteht [120]. Neben eines stark reduzierten Gefahrenpotentials¹ zeichnen sich diese Quellen durch weit bessere thermische Zerlegungseigenschaften aus. Dies ermöglicht auch den Einsatz bei tieferen Abscheidungstemperaturen (die sich in Kapitel 4.4.2 als von entscheidender Bedeutung für die Optimierung der Strukturen erweisen). Aufgrund dieser Vorteile lässt sich absehen, dass die „alternativen“ Quellen sich zu neuen Standard-Quellen auch in der industriellen Halbleiter-Produktion entwickeln werden.

Alle verwendeten Quellen sind kommerziell bezogen.² TMIn bildet als einziger Feststoff eine Ausnahme (alle anderen Quellen sind flüssig). Die Handhabung ist jedoch sehr ähnlich. Auch TMIn wird in Bubblern aufbewahrt, wo das Trägergas sich durch Sublimation mit dem Dampf sättigt. Die Schnee-artige Konsistenz von TMIn kann jedoch zu gewissen Problemen führen, da je nach Grad und Art der Füllung des *Bubblers* die Sättigung des Trägergases leicht schwanken kann.

Als Trägergas dient in einer Palladium-Diffusionszelle nochmals aufgereinigter hochreiner Wasserstoff. Zum Öffnen des Reaktors wird die Anlage mit ebenfalls hochreinem Stickstoff gespült. Auch im „Ruhezustand“ wird die Anlage ständig von Stickstoff durchströmt, um eine möglichst große Sauberkeit des Systems zu erreichen. Dieses wird in regelmäßigen Abständen Helium-Leck-geprüft, ebenso werden die Verbindungen zu neu angeschlossenen *Bubblern* akribisch auf Dichtigkeit untersucht.

Die gesamte Anlage ist computergesteuert, so dass alle Parameter des Systems (Reaktortemperatur und -druck, Quellendrücke, Flüsse, Schaltvorgänge und -zeiten) für das Schichtwachstum in Form eines Computerprogramms vorgegeben werden können, so dass der Prozess dann automatisch ablaufen kann. Zudem werden alle Systemparameter ständig abgespeichert, so dass die erfolgte Einstellung der Parameter im Nachhinein kontrolliert werden kann.

Eine weitere wesentliche Voraussetzung für die Abscheidung hochreiner und morphologisch einwandfreier Epitaxieschichten ist die Verwendung hochwertiger Substrate, auch *wafers* genannt. Für die in dieser Arbeit hergestellten Schichten fanden nur VGF³-GaAs-Substrate mit sehr geringen Versetzungsdichten und hoher elektrischer und Oberflächen-Qualität Verwendung⁴. Diese sind als *epi-ready* spezifiziert und wurden auch in der Tat ohne externe Vorbehandlung zur Epitaxie eingesetzt. Die Aufbewahrung in einer direkt dem Reaktor angeschlossenen, mit Stickstoff gefluteten Handschuhbox ermöglichte auch das Spalten der *wafers* unter diesem Inertgas und den Einsatz von Teilstücken (üblicherweise Sechstel) in verschiedenen Epitaxievorgängen.

Die „in-situ“-Vorbehandlung der Substrate erfolgt in zwei Schritten. Zunächst wird für zehn Minuten unter reinem Wasserstoff die Temperatur bei 350°C gehalten, um das die Oberfläche des *wafers* passivierende gemischte Gallium/Arsen-Oxid in ein reines Galliumoxid umzuwandeln und Wasser und andere eventuelle Kontaminationen von der Oberfläche zu entfernen. Danach wird unter TBAs-Zugabe das Substrat auf 700°C geheizt und fünf Minuten bei dieser Temperatur gehalten, um dieses Oxid zu entfernen. Nach Abkühlung auf die Wachstumstemperatur kann die Deposition der Schicht beginnen.

Die jeweils verwendeten Quellen und Wachstumsparameter wie Temperatur, Reaktordruck, Gesamtfluss, Wachstumsraten und V/III-Verhältnisse sind bei der Vorstellung der unterschiedlichen Strukturen in den einzelnen Kapiteln angegeben.

¹ Arsin und Phosphin sind hochtoxische und hochreaktive Gase.

² Hersteller: *sgs mochem products*, *EMF Ltd.* sowie *epichem*

³ *Vertical Gradient Freeze*, ein spezielles Kristallzuchtverfahren.

⁴ Hersteller: *AXT American Xtal Technology*

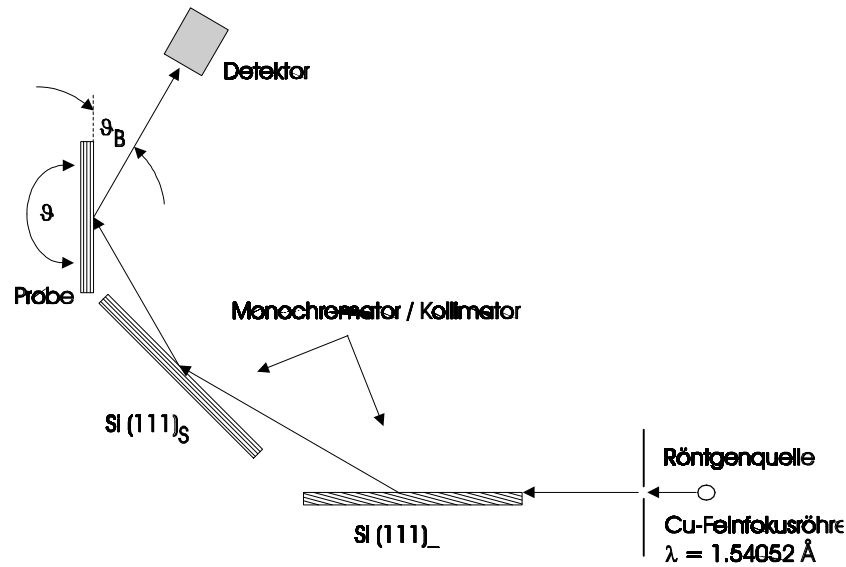


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des Röntgen-Diffraktometers.

3.2. Strukturelle Untersuchungsmethoden

3.2.1. Hochauflösende Röntgenbeugung (HRXRD)

Die hochauflösende Röntgenbeugung ist ein Standardverfahren, mit dem sich die Zusammensetzung von Mischkristallen und anhand von periodischen Heterostrukturen auch sehr präzise Einzelschichtdicken und somit Wachstumsraten zerstörungsfrei bestimmen lassen [128]. So wurde es im Zusammenhang mit den vorgestellten Ergebnissen oft benutzt, um diese Parameter zu bestimmen. Da aber in dieser Arbeit nur ein Röntgenspektrum explizit vorgestellt wird (Abbildung 4.13), soll die Diskussion der Interpretation von Röntgenspektren nur recht kurz gehalten und einige Aspekte in das entsprechende Kapitel 4.2.2 verlagert werden.

In Abbildung 3.2 ist der Aufbau des verwendeten Dreikristall-Diffraktometers schematisch dargestellt. Die ersten beiden, die Silizium-Kristalle, dienen dazu, den in einer Röntgenröhre mit Kupferanode erzeugten Strahl zu kollimieren und auf die $\text{CuK}\alpha_1$ -Linie zu monochromatisieren. Der dritte Kristall ist der Probenkristall, der sehr präzise (mit Bogensekunden-Genauigkeit) gedreht wird. Die Intensität des an den (100)-Gitterebenen des Kristalls gebeugten Röntgenlichtes wird in einem (nicht richtungselektiven) Detektor gemessen und so das Spektrum in Abhängigkeit vom Beugungswinkel ϑ aufgenommen. Die gebeugte Intensität des Röntgenlichtes ist bei dem verwendeten (400)-Reflex maximal, wenn die *Bragg*-Bedingung $4 \cdot \lambda = 2d \sin \vartheta$ erfüllt ist, wobei d der Abstand der Gitterebenen, im unverspannten Fall also die Gitterkonstante ist. Bei verspannten Kristallen ist dabei darauf zu achten, dass die Gitterkonstante in [100]-Richtung gemessen wird, die bei kompressiv verspannten Schichten größer als die unverspannte Gitterkonstante und bei tensil verspannten Schichten kleiner als die unverspannte Gitterkonstante ist. Die extrem hohe Genauigkeit der HRXRD ergibt sich aus der Tatsache, dass die Röntgenreflexe der Epitaxieschicht immer *relativ* zum Reflex des Substrats (mit bekannter Gitterkonstante) gemessen werden.

Bei einem Vielfachquantentopf (MQW) oder Übergitter (SL) liegt eine zusätzliche, „künstliche“ Periodizität des Kristalls vor, die eine Ausbildung zusätzlicher *Peaks* mit regelmäßigen Abständen im Röntgenspektrum bewirkt, die gemeinhin als

Satellitenreflexe bezeichnet werden. Aus deren Abstand kann man die „künstliche“ Periodizität und aus der Position des Hauptreflexes die „mittlere Gitterfehlانpassung“ des MQWs (oder SLs) berechnen. Zieht man noch die verwendeten Schaltzeiten in Betracht, so kann man unter gewissen Annahmen⁵ und falls keine hochverspannten Zwischenschichten vorliegen, die Einzelschichtdicken und deren Zusammensetzungen in periodischen ternär/binären MQWs berechnen. Umgekehrt kann man diese hochverspannten Zwischenschichten aber auch sehr empfindlich nachweisen.

Für die Auswertung von HRXRD-Spektren in solchen Systemen reicht im Allgemeinen die sogenannte kinematische Beugungstheorie aus. Zieht man noch die Extinktion und Absorption⁶ des Röntgenlichtes sowie Vielfachreflexionen in Betracht, so kommt man zur dynamischen Beugungstheorie. Auf Basis dieser Theorie können Simulationsprogramme für Röntgenspektren erstellt werden, die auch die Intensitäten der *Peaks* sehr genau berechnen können, so dass prinzipiell die Einzelschichtdicken und Zusammensetzungen auch von komplizierteren MQWs ohne die Annahme konkreter Wachstumsparameter durch Anpassung von simulierten an die gemessenen HRXRD-Spektren bestimmt werden können.

Eine ausführliche Beschreibung des verwendeten Aufbaus wie auch der verschiedenen Theorien findet sich in [124], [32] oder [24].

3.2.2. Auger-Elektronen-Spektroskopie

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) ist ein extrem sensitives Verfahren, bei dem die Element-Zusammensetzung des oberflächennahen Bereichs einer Probe mit sehr kleiner Detektionstiefe bestimmt werden kann. AES wird in Kapitel 4.1.2 eingesetzt, um die Güte von durch selektives Ätzen freipräparierten Oberflächen beurteilen zu können. Es soll hier nur ein kurzer Abriss gegeben werden, für genauere Informationen sei etwa auf [129] verwiesen.

Wird eine innere Schale eines Atoms ionisiert, so kann diese Anregung auf zwei Arten wieder abgegeben werden. Entweder geschieht dies strahlend, indem ein Elektron von einer höheren Schale in diese Leerstelle „fällt“ und seine überschüssige Energie als (charakteristische) Röntgenstrahlung emittiert, oder aber nichtstrahlend durch den hier zu diskutierenden Auger-Prozess. Dabei gibt das in die Leerstelle „fallende“ Elektron seine überschüssige Energie an ein zweites Hüllenelektron ab, das das Atom mit einer für das Element charakteristischen kinetischen Energie von typisch $\lesssim 1\text{keV}$ verlässt. Da die freie Weglänge dieser langsamen Elektronen in Materie sehr begrenzt ist, verlassen nur Auger-Elektronen aus etwa den zehn obersten Monolagen den Kristall ungestreut. Daraus ergibt sich die Oberflächensensitivität der Methode.

Denn in einem typischen Auger-Experiment geschieht die Ionisation der Probenatome mittels eines fokussierten Elektronenstrahls mit einigen keV Energie. Dieser wechselwirkt zwar bis in mehrere Mikrometer Tiefe mit der Probe und es entstehen dort auch Auger-Elektronen, aber nur die in den obersten Monolagen erzeugten Auger-Elektronen können die Probe auch ungestreut verlassen. Da mittels *Lock-In*-Technik ein *differentielles* Mess-Signal aufgenommen wird, wird der durch die gestreuten Elektronen verursachte Untergrund unterdrückt.

Die Auger-Messung geschah durch H. Jänsch in der Arbeitsgruppe Oberflächenphysik im Fachbereich Physik der Universität Marburg. Die Apparatur ist ein Eigenbau. Es handelt sich um eine Ultrahochvakuum-Anlage aus Edelstahl, die mittels einer zweistufigen Turbopumpe evakuiert wird. Herzstück der Anlage ist ein Varian

⁵So wird etwa angenommen, dass sich die Wachstumsgeschwindigkeiten der binären Komponenten in ternären Mischkristallen nicht beeinflussen.

⁶Die Extinktion eines Röntgenstrahls erfolgt durch Abbeugung seiner Intensität im *Bragg*-Winkel, also auf kürzeren Längenskalen als die Absorption.

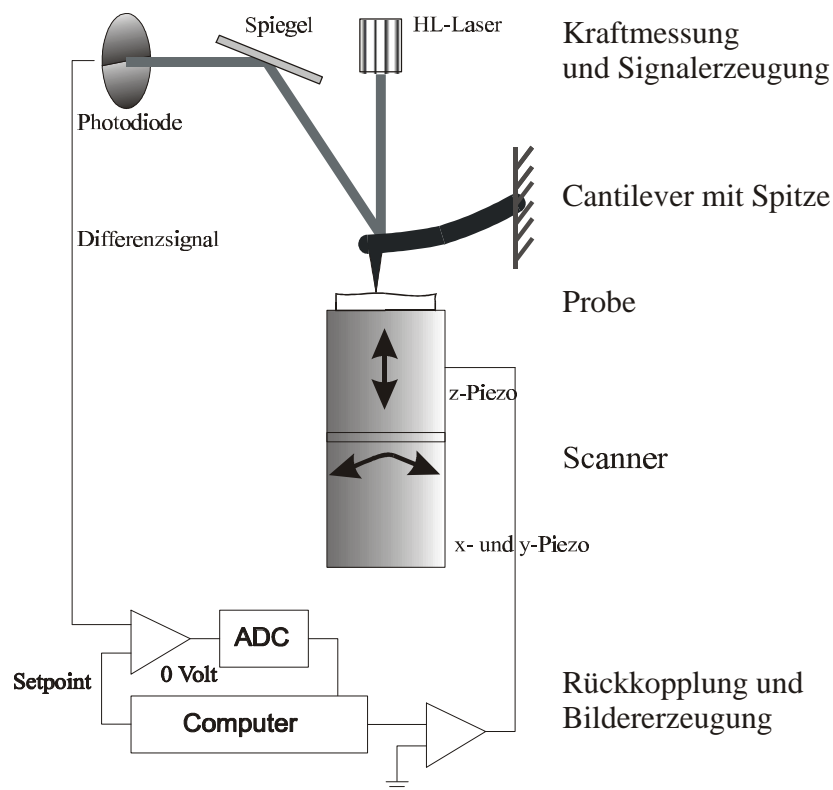


Abbildung 3.3: Prinzipieller Aufbau und Wirkungsweise des Rasterkraftmikroskops

Auger-Spektrometer mit zylindrischem Spiegel-Analysator und einer Elektronenkanone, die in der Spiegelachse emittiert. Der Druck während des Experiments lag bei $1,1 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die Energie der eingestrahlteten Elektronen betrug 5 bzw. 8 keV für die Detektionsenergien unter- bzw. oberhalb von 1300 eV.

3.2.3. Das Rasterkraftmikroskop (AFM)

Für das Rasterkraftmikroskop wird im Folgenden die gebräuchliche, aus dem englischen *Atomic Force Microscope* abgeleitete Abkürzung AFM⁷ verwendet werden. Rasterkraftmikroskopie ist die wichtigste strukturelle Charakterisierungsmethode dieser Arbeit. Sie ermöglicht die dreidimensionale Abbildung von Halbleiteroberflächen auf lateralen Skalen im Mikrometerbereich mit einer Höhenauflösung im Ångström-Bereich und stellt damit ein ideales Instrument zur Untersuchung der durch selektives Ätzen freigelegten inneren Grenzflächen dar, wie in Kapitel 4.1 gezeigt werden wird.

In Abbildung 3.3 ist der prinzipielle Aufbau eines Rasterkraftmikroskops schematisch dargestellt. Die Darstellung orientiert sich an dem in dieser Arbeit benutzten Mikroskop *Nanoscope IIIa* der Firma *digital instruments (di)*, doch ist der Aufbau anderer AFMs und ihre prinzipielle Funktionsweise sehr ähnlich.

Das Funktionsprinzip beruht auf der mechanischen Wechselwirkung einer sehr feinen Spitze, die sich am Ende einer miniaturisierten Blattfeder befindet, mit der Probenoberfläche. Die Auslenkung der Blattfeder, des sogenannten *cantilevers*, wird optisch mittels eines an deren Rückseite reflektierten Laserstrahls, der auf eine

⁷Sie steht auch für *Atomic Force Microscopy*, also Rasterkraftmikroskopie und wird im Text auch in diesen beiden Bedeutungen benutzt.

geteilte Photodiode fällt, gemessen. Die Probe sitzt auf einem Piezo-Rohr, so dass man die z-Auslenkung sehr präzise (im Ångström-Bereich) einstellen und die Probe gleichzeitig in der x-y-Ebene unter der Spitze hin und her bewegen kann.

In der (bezogen auf das physikalische Prinzip) einfachsten Messmethode, dem sogenannten *contact mode* steht die Spitze in direktem mechanischen Kontakt zu der Probe.⁸ Dadurch wird der *cantilever* durchgebogen. Diese Verbiegung (und damit die wirkende Kraft) wird nun, während die Probe unter der Spitze bewegt wird, durch Korrektur der z-Auslenkung des Piezos konstant gehalten. Wird die Probe nun zeilenweise in x-y-Richtung abgerastert, so geben die nötigen Korrekturen der z-Koordinate (bei „harten“ Proben, wie es auch Halbleiterkristalle sind) die Topographie der Probenoberfläche wieder.

Bei dem für die AFM-Aufnahmen in dieser Arbeit ausschließlich benutzten sogenannten *tapping-mode*⁹ wird ein anderes Signal zur Rückkopplung benutzt. Der *cantilever* wird durch einen (zusätzlichen) Piezokristall in Schwingung versetzt, wobei die Frequenz so gewählt wird, dass die Amplitude des *cantilevers* maximal wird, also der Resonanzfall eintritt. Nähert man nun die Spitze einer Probe an, so sinkt die Amplitude ab – zunächst, weil anziehende van-der-Waals-Kräfte auftreten, die die Resonanzfrequenz des *cantilevers* verschieben, dann, weil zusätzlich die Amplitude der Schwingung durch den Kontakt mit der Probenoberfläche eingeschränkt wird [131]. Hält man nun bei konstanter Anregung der *cantilever*-Schwingung die Amplitude dieser Schwingung durch Korrektur der z-Koordinate konstant, so kann man auch hier durch Abrastern (*Scannen*) der Probe ein Topographiebild erhalten. Der *tapping-mode* hat den wesentlichen Vorteil gegenüber dem *contact mode*, dass Adhäsionskräfte, die durch den die Probenoberfläche an Luft immer benetzenden Wasserfilm hervorgerufen werden, wie auch die während des *Scannens* auftretenden Scherkräfte keinen Einfluss haben.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden als Sonden Silizium-Spitzen eingesetzt. Diese sind kommerziell bezogen¹⁰, wobei *Cantilever* und Spitze in einem komplizierten Prozess aus Silizium-Volumenmaterial herausgeätzt sind. Der *Cantilever* ist etwa 100µm lang und trägt am freien Ende eine einige Mikrometer hohe Silizium-Pyramide, deren Spitzenradius mit 10nm spezifiziert wird. Dies legt eine obere Grenze für die laterale Auflösung des Mikroskopes fest. Der endliche Öffnungswinkel der Silizium-Pyramide stellt bei den betrachteten, sehr glatten Halbleiterproben keine Einschränkung dar.

Die meist sehr glatte Morphologie von Halbleiterproben mit oft sehr breiten, atomar glatten Terrassen bedingt auch, dass die Eichung des Piezo-Rohres (also der durch einen Kallibrationsvorgang festgelegte Zusammenhang von angelegten Spannungen und eingestellter Probenposition) meist nicht ausreicht, um diese Terrassen auch tatsächlich als eben zu detektieren. Die Aufnahme wird also üblicherweise nach der Messung mit einer zweidimensionalen polynomialen Funktion bis zu dritter Ordnung geglättet. Diese Glättung kann bei sehr kleinen lateralen *Scan*bereichen¹¹ (wie etwa bei den Aufnahmen der auf vizinalen Substraten abgeschiedenen Grenzflächen in Kapitel 4.3.1) nur erster Ordnung erfolgen, um einer Verkipfung der Probenoberfläche Rechnung zu tragen. Damit wird das Höhenhistogramm nicht verfälscht und es sind quantitative Aussagen über Rauigkeit möglich. Bei größeren *Scan*bereichen, wie sie üblicherweise bei den auf exakten Substraten abgeschiedenen Proben Anwendung finden, ist jedoch eine Korrektur höherer Ordnung nötig. Darauf wird in

⁸Um diese Aussage physikalisch etwas genauer zu fassen: es wirkt die sehr starke und kurzreichweitige, abstoßende sog. Coulomb-Kraft, die auf der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronenhüllen der Spitzen- und der Probenatome beruht [130].

⁹® *digital instruments*

¹⁰*digital instruments*

¹¹Dies muss man relativ zu dem maximalen lateralen Arbeitsbereich, den ein *Scanner* ermöglicht, betrachten. Für alle in dieser Arbeit gezeigten Aufnahmen wurde ein *Scanner* mit maximal 15×15µm Aufnahmegröße verwendet.

Kapitel 4.4.1 noch eingegangen werden. Lokale Informationen wie Terrassenhöhen oder Rauigkeiten kleinerer Bildbereiche sind dadurch jedoch nicht verfälscht.

Der AFM-Spitzenradius liegt in der Größenordnung von typischen Exzitonenradien. Genauso wie ein Exziton über die Mikrorauigkeit einer Grenzfläche mittelt, kann diese Mikrorauigkeit durch die Konvolution mit dem Spitzenradius im AFM nicht detektiert werden. Diese interessante Analogie lässt sich etwas bildhaft auch so formulieren, dass eine AFM-Spitze die (als in idealer Art und Weise freigelegt betrachtete) Grenzfläche einer Heterostruktur in der gleichen Art und Weise „wahrnimmt“ wie ein Exziton. Wie weit diese Aussage trägt, wird sich bei der Korrelation von Grenzflächenstruktur und optischen Eigenschaften von auf exakten Substraten abgeschiedenen Proben in Kapitel 4.4.2 erweisen: verschwindet in AFM-Messungen die kleinskalige Rauigkeit der Grenzflächen, so ist dies mit einer dramatischen Verbesserung der optischen Eigenschaften der Probe verbunden.

3.3. Optische Untersuchungen

Die Grundlagen für optische Experimente wurden bereits in Kapitel 2.1 dargestellt. Bei der Photolumineszenz-Spektroskopie (PL) regt man den Halbleiter durch Einstrahlung von Photonen mit höherer Energie als die Bandlücke optisch an (oder in Quantentöpfen mit Photonen höherer Energie als die „Quasibandlücke“, also der Summe aus der Bandlücke des Topfmaterials und den Quantisierungsenergien der Ladungsträger). Man erzeugt also Elektronen-Loch-Paare, wie dies in Abbildung 2.3b dargestellt ist. Die Ladungsträger relaxieren dann durch Ladungsträger-Ladungsträger- und Ladungsträger-Phonon-Streuung schnell an die Bandkante. Dort (oder auch noch mit endlichem Impuls) bilden sie dann Exzitonen und rekombinieren unter Aussendung von Photonen (dies allerdings nur mit verschwindendem Schwerpunktsimpuls). Man erhält als optisches Ausgangssignal eines Quantentopfes (im Allgemeinen) nur die Lumineszenz des energetisch tiefsten exzitonischen Überganges.

Weit mehr Information bietet das Absorptionsspektrum, das auch die höher-energetischen exzitonischen und die Kontinuumsübergänge zeigt. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben ist eine (echte) Absorptionsmessung, bei der die Probe durchstrahlt wird, jedoch nicht die Methode der Wahl. Bei den (AlGa)As/GaAs-Quantentöpfen ist das GaAs-Substrat in deren Absorptionsbereich undurchsichtig, so dass es durch mechanische und chemische Verfahren zunächst entfernt werden müsste. Dies ist mit der Gefahr der Schädigung oder Verspannung der Probe verbunden. Eine zusätzliche Schwierigkeit stellt die mit zehn Quantentöpfen recht geringe Anzahl dar, da deren Absorption recht schwach und also schwierig zu messen ist. Das Absorptionsvolumen ist ja durch das Gesamtvolumen allein des Topfmaterials gegeben. Dies macht eine Absorptionsmessung an den (GaIn)As-Einfach-Quantentöpfen äußerst schwierig.

Hier bietet sich die Photolumineszenz-Anregungs-Spektroskopie (PLE)¹² an. Es wird dabei eine Photolumineszenz-Messung durchgeführt, bei der die Wellenlänge des anregenden Lichtes verändert wird. Die Detektion findet dabei im (oder um das) Maximum der exzitonischen Lumineszenz des interessierenden Systems, also zum Beispiel des Quantentopfes statt. Man misst also die Intensität des aus *diesem* Quantentopf emittierten Lichtes in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge. Geht man davon aus, dass das gesamte in diesem Quantentopf absorbierte Licht zu dessen Lumineszenz beiträgt, so ist also das für eine bestimmte Anregungswellenlänge gemessene Lumineszenzsignal proportional zur *Absorption* dieses Quantentopfes bei der Anregungswellenlänge. Der wesentliche Vorteil gegenüber einer (echten) Absorptionsmessung ist, dass nicht die sehr schwache *Änderung* der transmittierten

¹² *Photoluminescence Excitation Spectroscopy*

Intensität, sondern die *absolute* Intensität des emittierten Lichtes gemessen wird. Dies ermöglicht Messungen auch an einzelnen Quantentöpfen. Auch die getrennte Messung des PLE-Signals von unterschiedlich dicken Quantentöpfen innerhalb *einer* Probe ist möglich. Da der Transferprozess der angeregten Ladungsträger in die gewählten Detektionszustände eine Rolle spielen kann, kann in manchen Fällen das Absorptions- vom PLE-Spektrum abweichen. Dies soll bei einer genauen Analyse der gemessenen PLE-Spektren an entsprechender Stelle noch diskutiert werden.

Aus kombinierten PL- und PLE-Messungen können wichtige Erkenntnisse über die elektronische Struktur und vor allem die Unordnung in einer Probe gewonnen werden, wie dies bereits in Kapitel 2.3 diskutiert wurde. Dabei ist darauf zu achten, dass solche Spektren in direkter Folge an ein- und derselben Probenstelle aufgenommen werden, um den Einfluss großskaliger lateraler Inhomogenitäten der Probe auszuschalten. Auch muss die Anregung bei möglichst geringen Intensitäten erfolgen, um Vielteilcheneffekte und eine Aufheizung des Ladungsträgersystems zu minimieren. So wurde bei der Aufnahme der Spektren immer darauf geachtet, dass die Anregungsleistung so gewählt war, dass bei einer weiteren Verringerung keine Änderung des Spektrums (Linienbreiten, *Peak*positionen) feststellbar war. Um die in Kapitel 2.3 beschriebenen Effekte möglichst „ungestört“ beobachten zu können, ist es wichtig, die Proben temperatur möglichst niedrig zu halten und so die thermische Energie der Ladungsträger wie auch den Einfluss von angeregten Phononen auf die Spektren zu minimieren.¹³ Die Proben wurden daher für diese Messungen in einem Kryostaten mittels flüssigem Helium auf unter zehn Kelvin abgekühlt.

Der Aufbau des PL-Messplatzes ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt. Die Anregung der Proben kann entweder direkt mit einem Argon-Ionenlaser (Innova 100, Fa. *Coherent*) erfolgen oder aber mittels eines von diesem optisch gepumpten in seiner Wellenlänge durchstimmbaren Titan-Saphir-Lasers (Fa. Schwarz Electro Optics). Dieser wird für PLE-Experimente benutzt, wobei die Anregungsleistung mitgemessen wird und so eventuelle Schwankungen bei Veränderung der Wellenlänge aus den Spektren herauskorrigiert werden können. Im anregenden Laserstrahl befindet sich eine Linse, die das Licht auf die Probe fokussiert, die sich in einem Helium-Durchflusskryostaten befindet, der mit einer Temperatursteuerung (ITC4, Fa. *Oxford Instruments*) ausgestattet ist. Die Lumineszenz der Probe wird über zwei Linsen aufgefangen und in einem Monochromator (THR 1000M, Fa. *Jobin Yvon*) spektral zerlegt. Als Detektoren stehen eine GaAs-Photodiode und ein gekühlter Germanium-Detektor zur Verfügung. Die Messung erfolgt zur Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses mittels *Lock-In*-Technik, wobei der anregende Laserstrahl von einem *Chopper* periodisch unterbrochen wird. So wird nur das mit der gleichen Frequenz von der Probe ausgehende Signal, nicht aber der Untergrund gemessen. Der gesamte Aufbau ist computergesteuert. Für besonders präzise Messungen an Proben mit sehr geringem *Stokes-shift* können noch zwei Linear-Polarisatoren mit gekreuzter Polarisation in den anregenden Laserstrahl und in den Detektionsstrahlengang eingebracht werden (vgl. Kap. 4.4.2).

¹³Die *Emission* von (akustischen) Phononen ist ein wesentlicher Prozess für die Relaxation der Ladungsträger zur Bandkante. Durch eine tiefe Proben temperatur wird diese ermöglicht und gleichzeitig eine *Absorption* von Phononen verhindert.

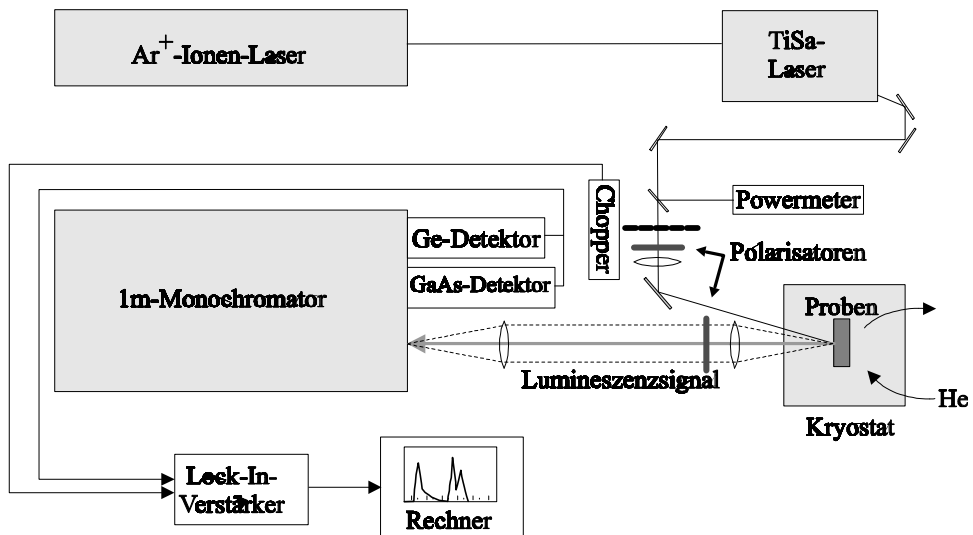


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau des Messplatzes für Tieftemperatur-Photolumineszenz- (PL) und Photolumineszenz-Anregungs-Spektroskopie (PLE).

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1. Neue Methode zur strukturellen Untersuchung innerer Grenzflächen

Wie schon in Kapitel 3.2.3 erwähnt, ist das Rasterkraftmikroskop (AFM) ein ideales Instrument, um die Topographie von epitaktischen Halbleiter-Oberflächen zu untersuchen. Die typischen Monolagen-Strukturen ($\approx 2.8\text{\AA}$ Höhe) können auf einem lateralen Arbeitsbereich von einigen hundert Nanometern bis zu hundert Mikrometern aufgelöst werden. Doch konnten Kikkawa et al. [17] zeigen, dass die (bei ihren Proben sehr raue, makrogestufte) *Oberflächen-* und die *innere Grenzflächenstruktur* durchaus unterschiedlich sein können.¹ Rettig et al. [23, 24] konnten dies für wesentlich feinere, auf exakten Substraten abgeschiedene Strukturen nachweisen. So können zwar die gewählten Wachstumsparameter (Temperatur, V/III-Verhältnis) die Oberflächenstruktur beeinflussen [24, 41], ihre Auswirkung auf die Struktur innerer Grenzflächen aber ist unklar. Andererseits verändern Manipulationen der inneren Grenzflächen, etwa durch Wachstumsunterbrechungen, meist die Oberflächenmorphologie der Probe nicht. Transport- oder optische Eigenschaften von Halbleiter-Heterostrukturen werden aber maßgeblich von der Struktur ihrer inneren Grenzflächen bestimmt. Eine Korrelation von physikalischen Eigenschaften einer Probe mit deren Oberflächenstruktur ist also im Allgemeinen nicht möglich.

Die hier nun vorgestellte Methode ermöglicht eine direkte Untersuchung der Morphologie innerer Grenzflächen mit dem AFM. Dazu werden die verschiedenen Materialien einer Heterostruktur mit hochselektiven Ätzen entfernt und so innere Grenzflächen freigelegt und für das AFM zugänglich gemacht (Abb. 4.1). Die Methode geht auf R. Rettig [23, 24] zurück, der sie auf das Materialsystem (GaIn)As/InP anwendete. Schon früher verwendeten Kikkawa et al. [17] dieselbe Methode, um recht raue (GaIn)P/(GaIn)As-Grenzflächen zu untersuchen, ohne allerdings einen Nachweis dafür zu erbringen, dass die von ihnen verwendeten Ätzen die Grenzfläche nicht verfälschen. Die Methode konnte nun im Rahmen dieser Arbeit auf die Materialsysteme (GaIn)P/GaAs (Kap. 4.1.1) und Ga(In)As/AlAs (Kap. 4.1.2) erweitert werden.

Eine prinzipielle Anforderung an eine zu verwendende Ätze ist zunächst einmal eine extrem hohe Selektivität², da sie das eine Material entfernen soll, ohne das nächste anzugreifen und also die Grenzfläche zu verfälschen, und dies auf atomaren Skalen. Auch sollte die Selektivität nicht auf der Ausbildung von Passivierungsschichten beruhen, da dies auf mikroskopischen Skalen mit einem Angriff auf das „nicht geätzte“ Material und damit einer starken Verfälschung der Morphologie verbunden ist. Ein weiterer wichtiger Punkt sind in der Praxis handhabbare Ätzraten. Bei typischen zu entfernenden Schichtdicken von einigen Nanometern bis einigen hundert Nanometern sollten die Raten im $\frac{\text{nm}}{\text{sec}}$ -Bereich liegen, da der Ätzvorgang manuell durch Schwenken im Becherglas erfolgt. Andererseits sollten die Ätzraten

¹Eine Tatsache, die sehr oft missachtet wird [18–22]. Der Leser wird insbesondere in Kapitel 4.3 und 4.4 feststellen, dass sich mit der Untersuchung von inneren Grenzflächen eine völlig neue Welt erschließt.

²Selektivität bezüglich der Materialien A und B ist definiert als $\frac{\text{Ätzrate}(B)}{\text{Ätzrate}(A)}$ [132].

Abbildung 4.1: Prinzip der Methode: die innere Grenzfläche A→B wird durch selektives Ätzen freigelegt und sodann mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht

auch nicht zu groß sein und also unkontrollierbare Ätzzeiten von Sekundenbruchteilen erforderlich machen. Auch bei sehr hoher Selektivität der Ätze könnte so ein Angriff auf das nächste Material nicht verhindert werden, da die absolute Ätzrate bezüglich dieses Materials zu hoch wäre.² Des Weiteren ist neben einer guten Reproduzierbarkeit der Ätzraten auch eine hohe Sauberkeit der Ätze erforderlich, da eine Kontamination der freigelegten Grenzfläche eine AFM-Untersuchung unmöglich macht.

Das praktische Vorgehen gliedert sich dann in die folgenden Schritte:

1. Spalten eines etwa 5×5 mm großen Probenstücks
2. Ätzen der Probe im Becherglas: Schwenken mittels Pinzette für definierte Zeit
3. Ätzstopp in Becherglas mit Wasser
4. Nachreinigung in fließendem Wasser unter Ultraschall für zwei Minuten
5. Trockenblasen mit Stickstoff
6. Befestigung der Probe auf einem zu diesem Zweck konstruierten Schraubstock-Halter³
7. AFM-Untersuchung

Die Schritte 1. bis 5. finden in einer *Laminar Flow Box* bei Zimmertemperatur statt, wobei alle verwendeten Geräte peinlichst sauber zu halten sind. Alle verwendeten Chemikalien sind von höchster Reinheit (s. Tabelle 4.1).

Für den geübten Experimentator dauert der gesamte Vorgang bis zum Vorliegen des ersten AFM-Bildes nicht länger als eine halbe Stunde. Im Vergleich zu anderen (wenn auch keineswegs äquivalenten) Methoden für die Charakterisierung innerer Grenzflächen (etwa Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) oder Rastertunnelmikroskopie (STM) auf Spaltflächen) ist der zeitliche Präparations- und Messaufwand sehr gering. Die Methode ist daher auch ideal zur schnellen Charakterisierung

³Dies vermeidet das übliche Aufkleben der Probe und bringt so, insbesondere bei wiederholten Ätzvorgängen, enorme Vorteile.

Name	Formel	Konzentration	Hersteller	Markenname
Schwefelsäure	H_2SO_4	96%	Merck	suprapur
Salzsäure	HCl	30%	Merck	suprapur
Phosphorsäure	H_3PO_4	85%	Merck	VLSI Selectipur
Wasserstoffperoxid	H_2O_2	31%	Merck	VLSI Selectipur
Flusssäure	HF	40%	Merck	suprapur
Ammoniak	NH_3	25% in H_2O	Merck	suprapur
Wasser	H_2O	Reinstwasser	aus Filteranlage	Nanopure

Tabelle 4.1: Verwendete Chemikalien

einer Epitaxieschicht, möglicherweise zur Anpassung der Wachstumsparameter für die folgende Epitaxie, geeignet.

In den folgenden beiden Abschnitten 4.1.1 und 4.1.2 soll nun näher auf die Anwendung der Methode auf die zwei Materialsysteme (GaIn)P/GaAs und Ga(In)As/AlAs eingegangen werden.

4.1.1. Selektives Ätzen und AFM im Materialsystem (GaIn)P/GaAs

Für das Materialsystem (GaIn)P/GaAs werden die beiden Ätzen $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O$ im Mischungsverhältnis 3:1:150 und $H_3PO_4 : HCl$ in Mischungsverhältnissen von 1:2 bis 15:1 verwendet. Wie in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt, ätzt erstere (im Folgenden die *Schwefelsäure-Ätze* genannt) GaAs mit etwa $1 \frac{nm}{sec}$, greift aber (GaIn)P nicht an. Die *Phosphorsäure-Ätze* greift andererseits GaAs nicht an, ätzt aber (GaIn)P je nach Mischungsverhältnis mit etwa $0,4 \frac{nm}{sec}$ bis $20 \frac{nm}{sec}$. Sie ist umso aggressiver, je höher der Anteil an HCl ist (vgl. [133]). Die Ätzraten wurden an Spaltkanten von teilweise mit Photolack abgedeckten Proben mittels Rasterelektronenmikroskopie bestimmt. Die Werte schwanken je nach Alter und Art der Präparation der Ätze, bei der Schwefelsäure-Ätze um bis zu 60%.

Die Verwendung dieser Ätzen lag nahe, da R. Rettig dieselben Mischungen für das Materialsystem (GaIn)As/InP verwendete [23, 24]. Auch hier entfernt die Schwefelsäure-Ätze die *Arsen*-Komponente (GaIn)As, die Phosphorsäure-Ätze die *Phosphor*-Komponente InP und beide greifen das jeweils andere Material nicht an. Das heißt, dass die Selektivität dieser Ätzen alleine auf die V-er Komponente „beschränkt“ ist. Ob die III-er Komponente Indium in GaAs enthalten ist oder nicht, ändert nichts an der Selektivität. Ein etwaiger Indium-Eintrag⁴ von (GaIn)P in GaAs hat also beim Entfernen von Ga(In)As keinen Einfluss – die Phosphor↔Arsen-Grenzfläche wird freigelegt. Dies wird sich für das Verständnis der (GaIn)P→GaAs⁵ Grenzfläche als sehr wesentlich erweisen (Kap. 4.2.4).

Wie schon erwähnt, ist die Selektivität der verwendeten Ätzen entscheidend für das Gelingen einer möglichst unverfälschten Präparation der inneren Grenzfläche. Ohne die Selektivitäten in diesem Materialsystem genauer zu bestimmen, soll hier vielmehr nachgewiesen werden, dass beide Ätzen im praktischen Gebrauch *quasi-digital* sind, das heißt bei hinreichend langer „Überätzzeit“ (das ist die Expositionszeit der freigelegten Grenzfläche) das folgende Material nicht sichtbar schädigen. Ein grober Richtwert ergibt sich aus der Forderung, dass ein „Überätzen“ einer freigelegten inneren Grenzfläche um etwa fünf Sekunden ohne sichtbare Folgen bleiben sollte, also ein Materialabtrag unter $\frac{1}{10}$ Monolage, d.h. 0,028nm liegen sollte. Dies entspricht bei einer typischen Ätzrate des abgetragenen Materials von $1 \frac{nm}{sec}$ einer Selektivität von mindestens 200.

⁴aufgrund von Segregation, siehe Kapitel 2.1 oder 2.5.1.

⁵Diese Notation wird sehr oft gebraucht werden. Der Pfeil bezieht sich dabei auf die Wachstumsrichtung. In diesem Fall wurde also zunächst (GaIn)P und danach GaAs abgeschieden.

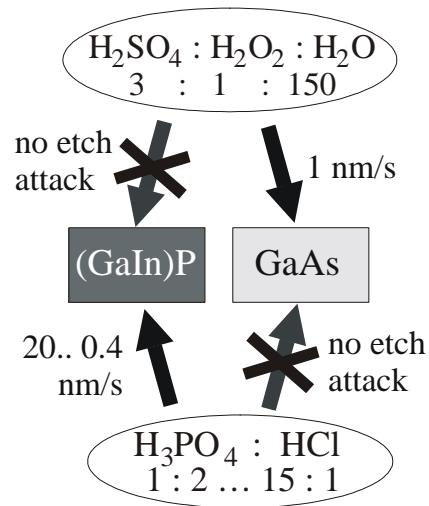


Abbildung 4.2: Schema der für die Freilegung innerer (GaIn)P/GaAs-Grenzflächen verwendeten Ätzen. Die Ätzraten sind angegeben

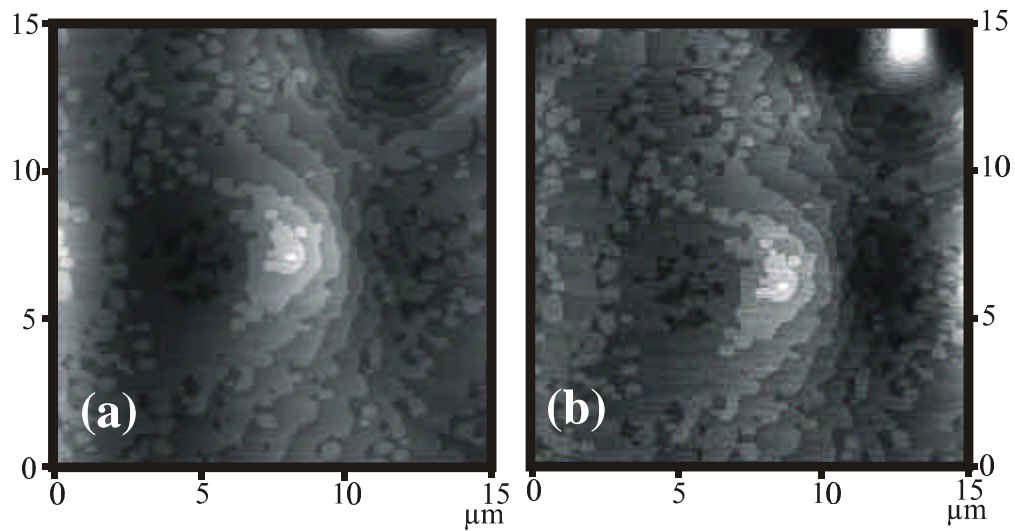


Abbildung 4.3: AFM-Messung der Oberfläche einer GaAs-Epitaxieschicht (a) nach dem Wachstum und (b) nach 8 Sekunden $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{HCl}$ 1:2. Dies würde 150nm (GaIn)P entfernen. Die z-Skala ist 2.5nm von schwarz bis weiß.

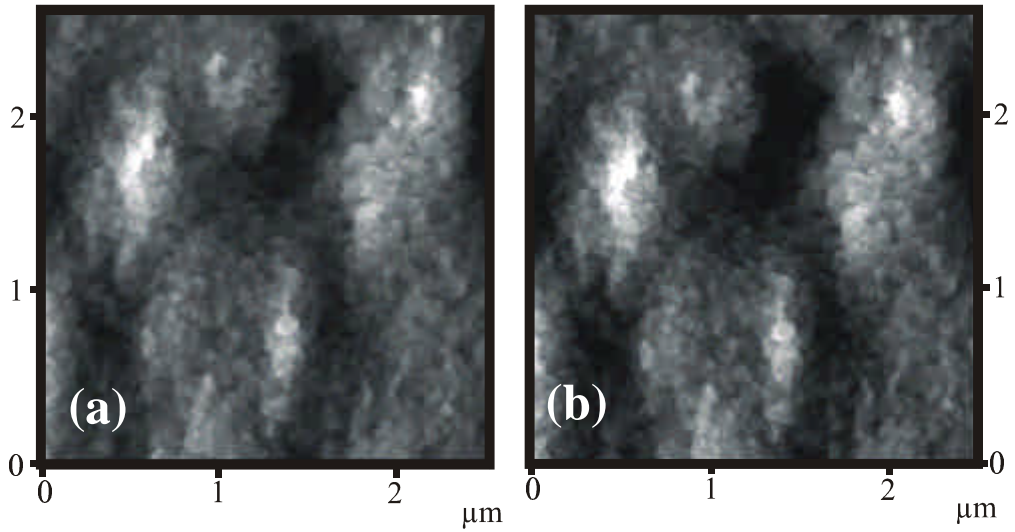


Abbildung 4.4: Selektivität auf (GaIn)P: AFM-Bild einer inneren Grenzfläche (a) vor und (b) nach 25 Sekunden $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O$ 3:1:150. Dies würde 20nm GaAs entfernen. z-Skala 5nm.

In Abbildung 4.3 sind zwei AFM-Messungen dargestellt. Abbildung 4.3a zeigt das Höhenprofil der GaAs-Oberfläche einer Epitaxieschicht, wie man es in einer AFM-Aufnahme ohne weitere Präparation erzielt. Wie in allen folgenden Darstellungen von AFM-Messungen ist die Höheninformation grauskaliert und der Umfang der Skala von schwarz (tief) bis weiß (hoch) in der Bildunterschrift angegeben. Man erkennt deutlich die auf der Oberfläche vorhandene Monolagen-Stufung, die sich als Sprünge im Grauton äußert. Die Probe ist auf nominell exakt orientiertem (100)-Substrat abgeschieden, dessen lokale Fehlorientierung von etwa $0,01^\circ$ ⁶ durch die stark unterschiedlichen lateralen und senkrechten Skalen stark überhöht erscheint. Diese Probe wurde nun für acht Sekunden $H_3PO_4 : HCl$ 1:2 ausgesetzt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.3b dargestellt. Eine exakte Relokalisierung des Bildausschnittes im AFM erfolgte dabei in zwei Schritten. Zunächst kann man mittels des am AFM installierten Lichtmikroskops eine Repositionierung der AFM-Spitze relativ zu einem auf der Probe zuvor aufgebrauchten Kratzer mit einer Genauigkeit von etwa $20\mu m$ erzielen. Die exakte Probenstelle kann dann anhand von Oberflächen-Strukturformen der Probe wiedergefunden werden. Abgesehen von einer leichten Kontamination der Oberfläche sind keine strukturellen Veränderungen feststellbar. Andererseits entfernt eine solche Exposition 150nm (GaIn)P. Für die Entfernung von typischen Schichtdicken von 40nm in den in Kap. 4.2 behandelten Strukturen ist die Ätze also bestens geeignet.⁷

Die Eignung der Schwefelsäure-Ätze ($H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O$ in Verhältnis 3:1:150) ist in Abbildung 4.4 demonstriert. Hier wurde die bereits freigelegte innere (GaIn)P \rightarrow GaAs Grenzfläche nochmals für 20 Sekunden der Ätze ausgesetzt, was, wie in Abbildung 4.4b deutlich wird, ohne detektierbare Folgen für die Morphologie bleibt. Eine solche Behandlung entfernt 20nm GaAs. Also ist auch diese Ätze zur Abtragung der 2nm bis 20nm dicken GaAs-Schichten der in Kapitel 4.2 vorgestellten

⁶Man erkennt acht Monolagen Differenz zwischen rechtem und linkem Bildrand. Fehlorientierung = $\arcsin(\frac{8 \cdot 0,28nm}{15\mu m}) \approx 0,01^\circ$

⁷Die dort letztendlich verwendete Ätze hatte ein Mischungsverhältnis $H_3PO_4 : HCl$ von 2:1. Dies setzt die Ätzrate von etwa $20 \frac{nm}{sec}$ auf $5 \frac{nm}{sec}$ herab, was die Kontrollierbarkeit erhöht. Die Ätze bleibt aber quasi-digital, wie in ähnlichen Experimenten nachgewiesen werden konnte.

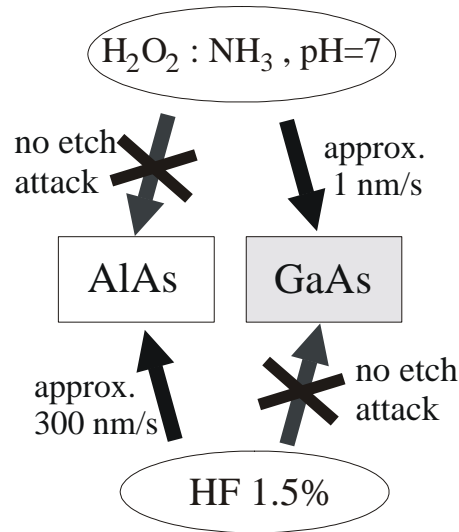


Abbildung 4.5: Schema der für die Freilegung innerer GaAs/AlAs-Grenzflächen verwendeten Ätzen. Die Ätzraten sind angegeben.

Strukturen uneingeschränkt einsetzbar.

Eine genaue Analyse der Morphologie innerer Grenzflächen und der optischen Eigenschaften von (GaIn)P/GaAs Heterostrukturen wird in Kapitel 4.2 vorgestellt. Hier wird dann auch die Wichtigkeit der Korrelation verschiedener physikalischer Methoden zur Findung eines Wachstums- und Strukturmodells deutlich werden.

4.1.2. Selektives Ätzen und AFM im Materialsystem Ga(In)As/AlAs

Es gibt viele Beweggründe, die vorgestellte Methode auch auf das Materialsystem GaAs/AlAs zu erweitern. Zum einen wurde in der Literatur über die enorme Selektivität von Flusssäure in diesem System berichtet [134], die es beispielsweise gestattet, Epitaxieschichten auf makroskopischen Flächen von 1cm^2 [135] bis zu ganzen 2-Zoll-*wafers* [136] von ihren Substraten abzulösen. Auch handelt es sich hierbei um das wohl einfachste III/V-Materialsystem, da binär/binäre Heterostrukturen quasi verspannungsfrei nur durch den Wechsel der III-er Komponente abgeschieden werden können. Da die V-er Seite für beide Materialien identisch ist, sollten also auch Verschleppungseffekte keine große Rolle spielen. Leider ist die optische Qualität der per MOVPE gewachsenen AlAs/GaAs Heterostrukturen nicht sehr hoch. Zum einen lässt sich eine recht hohe Kohlenstoff-Dotierung nicht vermeiden und zum anderen ist AlAs sehr empfindlich auf Sauerstoff-Verunreinigungen während des Wachstums (was jedoch in den letzten Jahren durch die Entwicklung immer reinerer Ausgangssubstanzen eine immer kleinere Rolle spielt [120]). Dieses Problem kann man aber umgehen, indem man die – wie man im Folgenden noch sehen wird – sehr gut freipräparierbare GaAs→AlAs- oder (GaIn)As→AlAs-Grenzfläche im AFM untersucht, aber optische Untersuchungen an $(\text{Al}_{30\%}\text{Ga}_{70\%})\text{As}/\text{GaAs}$ - oder (GaIn)As/GaAs-Quantentöpfen betreibt (vgl. Kap. 4.3 und 4.4).

In Abbildung 4.5 sind die verwendeten Ätzen und ihre Raten angegeben. Zur selektiven Entfernung von GaAs wird eine Mischung aus 30%-igem Wasserstoffperoxid und Ammoniak [132] mit einem pH-Wert von 7,0 verwendet, der mittels eines elektrochemischen pH-Meters bestimmt wurde. Die Ätzrate beträgt dabei etwa $1\frac{\mu\text{m}}{\text{sec}}$. Der Ätzstopp auf AlAs beruht nun auf der Ausbildung einer unlöslichen Aluminium-Hydroxid-Passivierungsschicht (näheres zur Chemie in diesem System

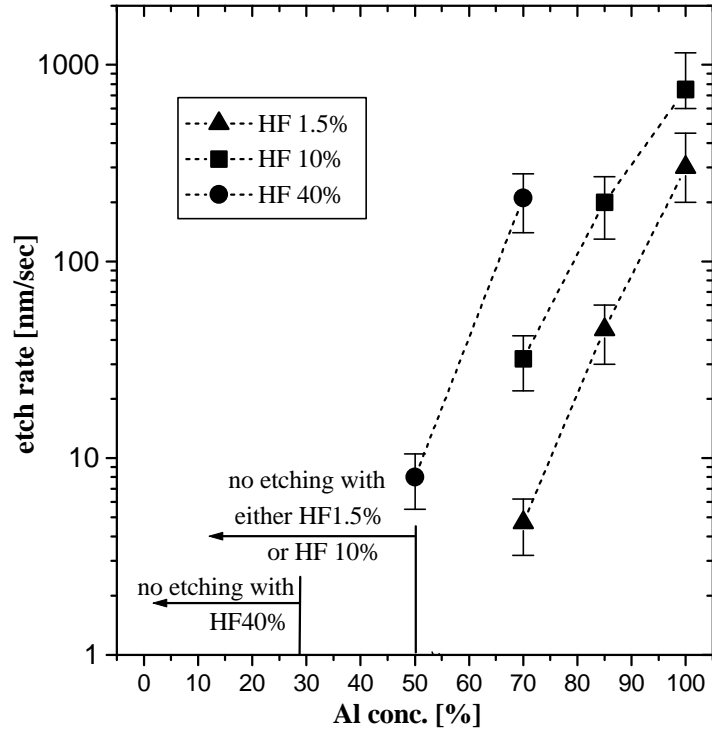


Abbildung 4.6: Durch Rasterelektronenmikroskopie bestimmte Ätzraten von Flusssäure (HF) verschiedener Konzentration in Abhängigkeit von der Aluminium-Konzentration in $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})\text{As}$. Man beachte die logarithmische Ordinaten-skalierung. Die Ätzraten für AlAs wurden durch laterales Unterätzen bestimmt. Die Ätztemperatur war 22°C .

findet man in [26]). Dies macht, wie schon in 4.1 erwähnt, eine AFM-Untersuchung dieser AlAs→GaAs Grenzfläche unmöglich, da die Ätze zwar makroskopisch stoppt, auf mikroskopischen Skalen jedoch das Material angreift, was durch eine zunehmende Verfärbung der Probe ins Violette sichtbar wird. Doch reine AlAs-Schichten sind sowieso so oxidationsempfindlich, dass sie an Luft nicht langzeitstabil sind und Epitaxieschichten, wie alle in dieser Arbeit untersuchten Proben, mit einer GaAs-Deckschicht versehen werden müssen. An eine AFM-Untersuchung selbst einer AlAs-Oberfläche ist also nicht zu denken. Doch die Bildung dieser Passivierungsschicht wirft beim Entfernen der AlAs-Schicht ein weiteres Problem auf, denn sie scheint nur schlecht in Flusssäure (HF) löslich zu sein. Setzt man nämlich die AlAs→GaAs-Grenzfläche zu lange der Peroxid-Ätze aus, so ist nach dem folgenden HF-Schritt die Probenoberfläche so stark verschmutzt, dass eine AFM-Untersuchung unmöglich gemacht wird. Eine sorgfältige Einhaltung möglichst kurzer Ätz-Zeiten für GaAs, deren erste Kontrolle schon durch die beschriebene Verfärbung möglich ist, löst dieses Problem.

Die Ätzraten von Flusssäure verschiedener Konzentration sind in Abbildung 4.6 in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration in $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})\text{As}$ dargestellt. Sie wurden anhand von teilweise mit Photolack abgedeckten epitaktischen Volumenschichten mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (*Scanning Electron Microscope*, SEM) an Spaltkanten ermittelt. Die sehr hohen Raten für AlAs von bis zu $800 \frac{\mu\text{m}}{\text{sec}}$ wurden durch Ausmessen der lateralen Unterätzung des Photolacks bestimmt und weisen daher recht große Fehler auf. Man sieht eine starke Abhängigkeit der Ätz-

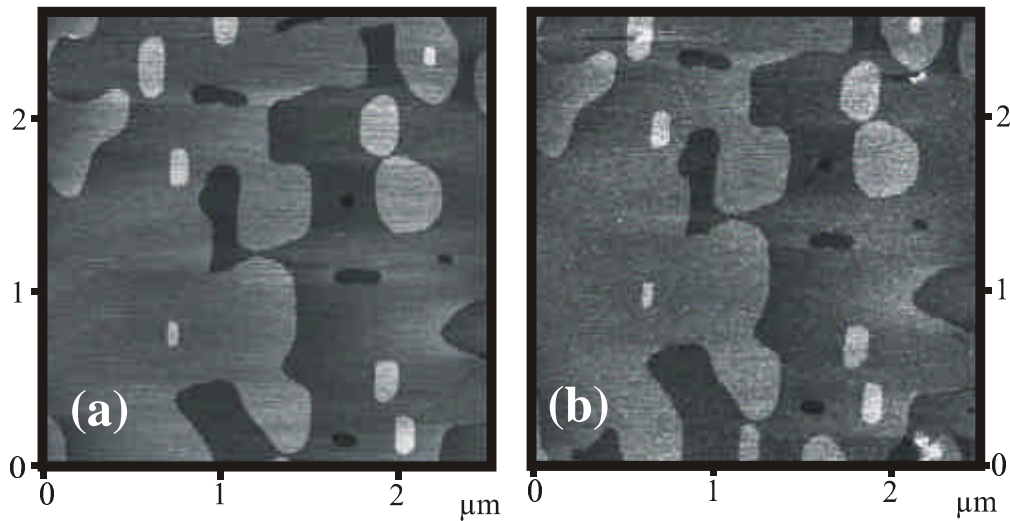


Abbildung 4.7: Selektivität von Flusssäure auf GaAs. AFM-Aufnahme (z-Skala 0,8nm) der GaAs-Oberfläche einer Epitaxieschicht (a) vor und (b) nach einer 10-sekündigen Behandlung mit 2%-iger HF. Dieselbe Exposition entfernt 3000nm AlAs.

rate von der HF-Konzentration in der Lösung und eine extreme Abhängigkeit der Ätzrate von der Aluminiumkonzentration im Kristall. Bei 70% Aluminium beispielsweise bewirkt eine Erhöhung der HF-Konzentration um jeweils etwa Faktor fünf eine Erhöhung der Ätzrate um fast eine Größenordnung. Eine Erhöhung des Aluminiumgehaltes von 70% auf 100% hat eine um den Faktor 60 größere Ätzrate zur Folge. Bei einem Aluminiumgehalt von $x=50\%$ und weniger kann man für 1,5%-ige und 10%-ige HF im SEM keinen Ätzangriff erkennen, dasselbe gilt für 40%-ige HF für $x=30\%$ und weniger Aluminium im Kristall.

Dass die Selektivität auf GaAs auch auf den für die Rasterkraftmikroskopie wichtigen Skalen gegeben ist, zeigt Abbildung 4.7. Hier wurde eine epitaktische GaAs-Oberfläche 10 Sekunden lang 2%-iger Flusssäure ausgesetzt. Abgesehen von einer sehr leichten Kontamination sind im AFM keinerlei Veränderungen sichtbar, obwohl die Ätze in derselben Zeit etwa 3000nm (!) AlAs entfernt hätte. Benutzt man im gleichen Versuch 40%-ige Flusssäure, so erkennt man an der Glättung von Inselstrukturen und der Ausbildung von mikroskopischen Löchern einen leichten Ätzangriff auf das GaAs. Dies ist der bereits in Kapitel 4.1 erwähnte Fall nicht-handhabbarer Ätzraten. Aus Abbildung 4.6 kann man nämlich die Ätzrate von 40%-iger HF bei AlAs grob auf $10000 \frac{\text{nm}}{\text{sec}}$ extrapolieren. Die Selektivität mag also nicht geringer als die der 1,5%-igen Ätze sein, aber diese ist wesentlich weniger aggressiv und damit viel besser für diese Experimente geeignet. Auch ist sie weit ungefährlicher in der Handhabung, was einen weiteren, nicht unerheblichen praktischen Vorteil darstellt.

Um die Güte der Methode bei der Freilegung innerer Grenzflächen in einem direkten Vergleich beurteilen zu können, wurden zwei spezielle Proben abgeschieden. Bei der einen handelt es sich um eine $(\text{Al}_{30\%}\text{Ga}_{70\%})\text{As}/\text{GaAs}$ -MQW-Struktur mit GaAs-Deckschicht, die bei 625°C deponiert wurde. Bei der anderen Probe wurde zunächst ein identischer MQW bei 625°C abgeschieden, die Probe dann aber auf 500°C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 200nm AlAs und etwa 10nm GaAs überwachsen. Man kann nun erwarten, dass die *Oberflächenmorphologie* des einfachen MQWs *identisch* zu der *Morphologie der inneren Grenzfläche* GaAs→AlAs der überwachsenen Probe ist, da unter 500°C Diffusionsprozesse sehr langsam werden.

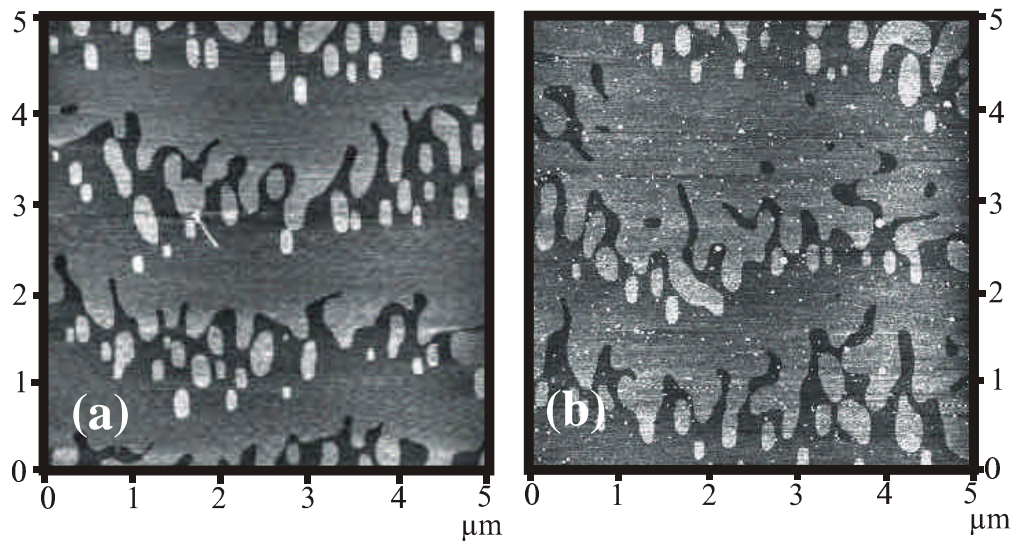


Abbildung 4.8: AFM-Aufnahme der *Oberfläche* eines (AlGa)As/GaAs MQWs, der bei 625°C abgeschieden wurde (a). In (b) ist eine freigelegte *innere Grenzfläche* dargestellt. Hierfür wurde bei 625°C ein identischer MQW abgeschieden, die Probe aber dann auf 500°C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit AlAs und GaAs überwachsen. Diese beiden Schichten wurden dann durch selektives Ätzen wieder entfernt.

Dies wird durch Abbildung 4.8 bestätigt, die für die freigeätzte innere Grenzfläche und für die Oberfläche sehr ähnliche typische Inselgrößen und Strukturen der Terrassenkanten zeigen. Wichtiger aber ist, dass auch die Abruptheit der Stufen und die Rauigkeit auf den Terrassen vergleichbar sind, abgesehen von einer leichten, punktigen Kontamination der freigelegten Grenzfläche. Die laterale Abruptheit der Stufen (sowohl auf Oberfläche als auch innerer Grenzfläche) beträgt etwa 15nm, was also eine obere Grenze für die mit dieser Methode erzielbare laterale Auflösung angibt. Eine Freilegung innerer GaAs→AlAs-Grenzflächen ist also praktisch ohne Informationsverlust möglich.

Insbesondere bei Strukturen, die ohne Wachstumsunterbrechung an der GaAs→AlAs-Grenzfläche abgeschieden wurden, bleibt aber zunächst die Unsicherheit, ob die Flussssäure tatsächlich die reine GaAs-Grenzfläche freilegt. Laut Abbildung 4.6 sinken die Ätzraten von HF mit fallendem Aluminiumgehalt nämlich stark ab, so dass man sich bei einer Bildung eines Mischkristalls an der Grenzfläche vorstellen könnte, dass die Ätze in diesem „hängen bleibt“. Aluminiumhaltiges, möglicherweise oxidiertes Material an der Oberfläche könnte aber die Morphologie der Grenzfläche verfälschen. Die vergleichsweise raue, feingliedrige Struktur freigelegter innerer Grenzflächen, die ohne Wachstumsunterbrechung abgeschieden wurden, legt es nahe, dieses Szenario genauer zu überprüfen (vgl. Abb. 4.40, „0sec.“).

Zu diesem Zweck wurde Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) durchgeführt, eine Methode, mit der die oberflächennahe chemische Zusammensetzung einer Probe mit sehr hoher Empfindlichkeit untersucht werden kann (s. Kap. 3.2.2). Die Detektionstiefe liegt typisch bei nur etwa 5–20 Atomlagen [129]. Die Messung an einer GaAs-Oberfläche und an der freigelegten inneren Grenzfläche einer ohne Wachstumsunterbrechung gewachsenen Struktur sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Die Spektren sind auf den Arsen-*Peak* normiert, und zwar sowohl durch lineare Expansion der x-Achse auf dessen energetische Position als auch auf dessen Höhe,

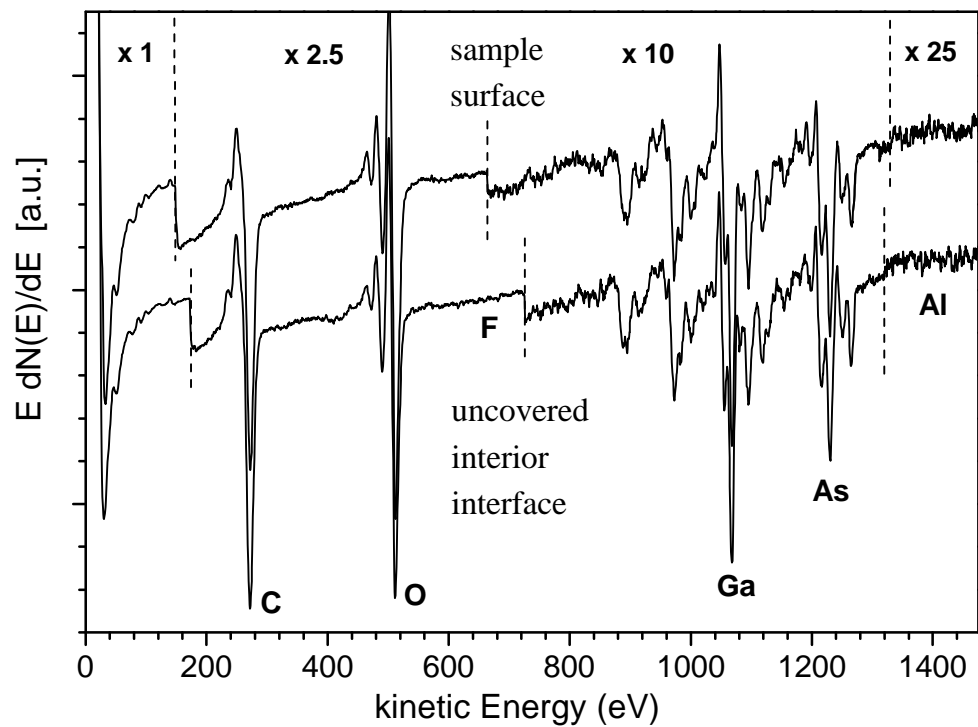


Abbildung 4.9: Auger-Elektronen-Spektren einer GaAs-Oberfläche (AFM-Aufnahme in Abb. 4.8a) und einer durch selektives Ätzen freigelegten inneren GaAs→AlAs Grenzfläche (AFM-Aufnahme in Abb. 4.40, „0sec.“). Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Spektren versetzt dargestellt. Die gestrichelten Linien markieren Wechsel im Verstärkungsfaktor. Die *Peak*-Gruppen sind mit den entsprechenden Elementen beschriftet.

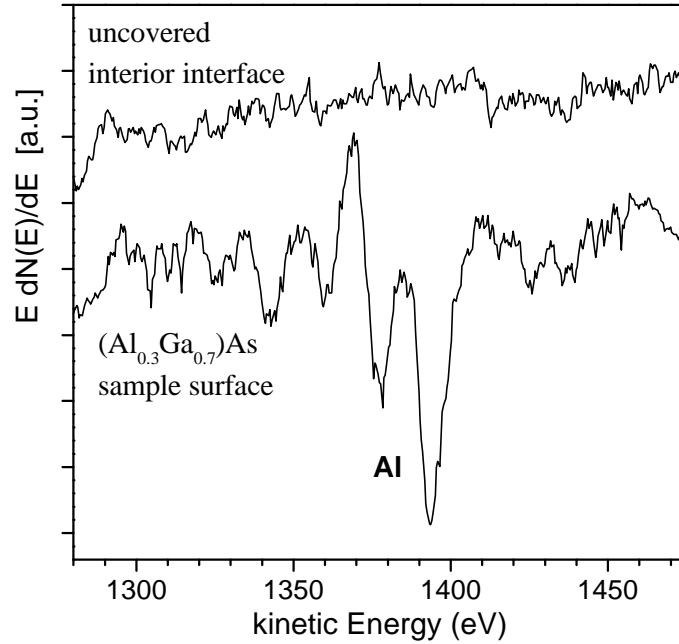


Abbildung 4.10: Auger-Elektronen-Spektren einer (AlGa)As-Probe mit einem Aluminiumgehalt von 30% und einer durch selektives Ätzen freigelegten inneren GaAs→AlAs Grenzfläche (Probe aus Abb. 4.40, 0sec.). Die Ordinaten der Spektren sind gegeneinander verschoben.

um verschiedenen Probenpositionen während der Messung bzw. verschieden starker Kontamination der Probenoberfläche Rechnung zu tragen. Es sind aber nur geringfügige Anpassungen im Promille-Bereich für die x-Achse und im Prozentbereich für die y-Achse nötig. Die beiden Spektren sind im Wesentlichen identisch. Die intensivsten *Peaks* stammen von Kohlenstoff und Sauerstoff und sind Verunreinigungen der Probenoberfläche durch eine längere Lagerung an Luft zuzuschreiben. Alle anderen *Peaks* sind Arsen oder Gallium zuzuordnen. Weder Fluor noch Aluminium können auf der freigelegten Grenzfläche nachgewiesen werden. AES kann also nicht zwischen einer GaAs Oberfläche und einer freigelegten inneren Grenzfläche unterscheiden – die oberflächennahen chemischen Zusammensetzungen sind identisch.

Um die Nachweisgrenze dieser Messung bestimmen zu können, wurde AES an der Oberfläche einer epitaktischen (AlGa)As-Probe mit einem Aluminiumgehalt von $x=30\%$ durchgeführt. Das Spektrum dieser Probe und der freigeätzten inneren Grenzfläche sind in Abbildung 4.10 im energetischen Bereich um die Aluminium-*Peaks* dargestellt. Die Aluminium zuzuschreibende *Peak*gruppe ist bei der (AlGa)As-Probe sehr deutlich zu sehen, wohingegen das Spektrum der geätzten Probe nur Rauschen zeigt. Die mittlere freie Weglänge von Elektronen mit einer Energie von 1400eV beträgt in Festkörpern vier bis 15 Atomlagen, mit einem Mittelwert von acht Atomlagen [137]. Nehmen wir nun für eine Abschätzung einer oberen Grenze für die Nachweisgrenze 15 Atomlagen freie Weglänge an. Dann beträgt das Signal aus den ersten beiden Atomlagen (also der ersten Monolage) einer Volumenschicht konstanter Zusammensetzung 12,5% des Gesamtsignals.⁸ Die Intensität des AES-Hauptpeaks der (AlGa)As-Schicht liegt aber um Faktor 30 über

⁸ $\int_0^2 \frac{1}{15} \exp(-\frac{x}{15}) dx = 12,5\%$

dem Rauschsignal der freigelegten inneren Grenzfläche. Geht man davon aus, dass ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis⁹ von zwei pro Kanal ein klar detektierbares Signal ergeben hätte, so kann das Detektionslimit für Aluminium mit $x=16\%$ Aluminium in der letzten *Monolage* eines GaAs-Kristalls nach oben abgeschätzt werden. Eine solche Konzentration wäre aber für AFM-Untersuchungen völlig unkritisch, denn auf einer 30%-igen (AlGa)As-Volumenschicht beispielsweise lässt sich problemlos die Monolagen-Oberflächenstruktur detektieren.

Die durch selektives Ätzen freigelegte und mittels AFM untersuchte Struktur innerer GaAs→AlAs Grenzflächen ist also nicht durch Aluminium-Kontamination verfälscht.

In Kapitel 4.3 und 4.4 werden auch $(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)\text{As} \rightarrow \text{AlAs}$ Grenzflächen mit einem Indium-Gehalt von $x=11\%$ mittels dieser Methode untersucht. Auch an diesen freigelegten Grenzflächen lässt sich per AES kein Aluminium nachweisen. Die Selektivität der Ätze ist ebenfalls gegeben – Morphologien mit feinsten Monolagenstrukturen lassen sich problemlos freilegen.

⁹ *signal to noise ratio (SNR)*

4.2. Optische und strukturelle Eigenschaften von (GaIn)P/GaAs Heterostrukturen

Wie in Kapitel 2.5.1 dargestellt, werden die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von (GaIn)P/GaAs-Heterostrukturen in der Literatur kontrovers diskutiert. Im Folgenden werden unterschiedliche Methoden zur Untersuchung von (GaIn)P/GaAs-Heterostrukturen angewandt, deren Ergebnisse dann schließlich zu einem Wachstums- und Strukturmodell für dieses Materialsystem zusammengefasst werden. Dazu wurden verschiedene Strukturen per MOVPE hergestellt, wobei die Abscheidungstemperatur und insbesondere die Schaltsequenz an den Grenzflächen variiert wurden.

4.2.1. MOVPE Wachstum

Das Wachstum der in diesem Kapitel vorgestellten Heterostrukturen erfolgte unter Verwendung der Ausgangsstoffe Triethylgallium (TEGa), Trimethylindium (TMIn), Tertiärbutylarsin (TBAs) und Tertiärbutylphosphin (TBP). Als Trägergas diente Wasserstoff, der Reaktordruck lag bei 100mbar, der Gesamtgasdurchfluss bei 6,8slm.¹⁰ Das V/III-Verhältnis lag für GaAs bei 20, für (GaIn)P bei 10.

Es wurden Mehrfach-Quantentöpfe mit vier unterschiedlich dicken Töpfen und Vielfachquantentöpfe (*Multi quantum wells*, MQWs) hergestellt.

In Abbildung 4.11a ist der Strukturaufbau der Mehrfach-Quantentöpfe angegeben. Auf einem (100) exakt orientierten, semiisolierenden GaAs-Substrat wird eine 250nm dicke GaAs-Pufferschicht bei 650°C abgeschieden. Danach erfolgt eine Abkühlung (unter TBAs-Stabilisierung) auf die jeweilige Wachstumstemperatur, die hier 550°C, 575°C oder 600°C beträgt. Sodann werden 500nm (GaIn)P gitterangepasst¹¹ auf GaAs abgeschieden, gefolgt von vier GaAs-Quantentöpfen mit jeweils 40nm (GaIn)P-Barrieren. Den Abschluss bildet eine GaAs-Deckschicht von 5nm Dicke. Die Quantentöpfe haben 20nm, 10nm, 5nm und 2nm Dicke und werden in dieser Reihenfolge abgeschieden, so dass der 2nm Quantentopf der Oberfläche am nächsten ist.

Es wurden zwei Typen von Mehrfach-Quantentöpfen hergestellt, bei denen die Reihenfolge der in den Reaktor eingebrachten Ausgangsstoffe zur Abscheidung des GaAs-Quantentopfes unterschiedlich ist. Beim einen Typus entsprach die Abfolge der Gase genau der zu erzeugenden Schichtsequenz. Also wurde zunächst mittels TBP, TEGa und TMIn (GaIn)P abgeschieden. Zur Abscheidung von GaAs wurde TBP durch TBAs ersetzt und TMIn nicht mehr eingebracht. Genau in umgekehrter Folge wurde nach Beendigung der Abscheidung des Quantentopfes verfahren. Dies ist schematisch in Abbildung 4.12a dargestellt. Schichten dieses Typs haben, wie vielfach in der Literatur berichtet [29, 100–102, 105–109], unbefriedigende optische Eigenschaften (s. Kap. 4.2.3), die sich durch Einbringen von GaP-Zwischenschichten¹² entscheidend verbessern lassen [106, 107, 110, 111]. Also wurde beim anderen Probenotypus die in Abbildung 4.12b dargestellte Schaltsequenz verwendet, bei der nach dem (GaIn)P-Wachstum zunächst nur TBP und TEGa in den Reaktor geleitet werden, gefolgt von einer Wachstumsunterbrechung unter TBP. Genauso wird nach der Abscheidung der GaAs-Schicht verfahren, bevor

¹⁰slm = *standard liter per minute*, das Gasvolumen wird bei einem Druck von 1 bar und einer Temperatur von 15°C angegeben. Bei 100mbar durchfließen also pro Minute 68 Liter Gas den Reaktor, wobei die thermische Ausdehnung noch gar nicht berücksichtigt ist.

¹¹Diese dicke Schicht dient zur Kontrolle der Gitterfehlانpassung durch HRXRD. Für alle vorgestellten Schichten gilt $\left| \left(\frac{\Delta d}{d} \right)^\perp \right| < 0,35\%$

¹²Was die in Abb. 4.12(b) angewendete Schaltsequenz tatsächlich bewirkt, soll in Kapitel 4.2.4 geklärt werden.

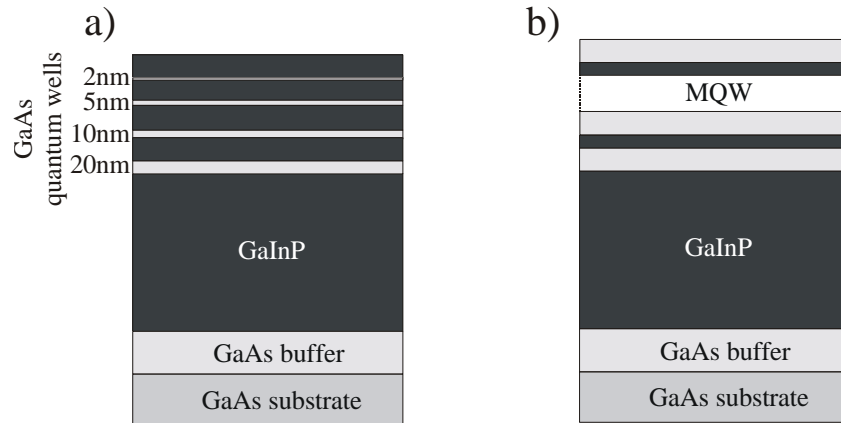


Abbildung 4.11: Aufbau der (GaIn)P/GaAs Heterostrukturen: Mehrfach-Quantentöpfe (a) und Vielfachquantentöpfe (b). Die untere (GaIn)P-Schicht ist bei (a) 500nm, bei (b) 650nm dick. Die Dicke der (GaIn)P-Schichten zwischen den GaAs-Quantentöpfen in (a) beträgt 40nm. Der MQW in (b) besteht aus 50 Perioden von 11nm GaAs und 6nm (GaIn)P.

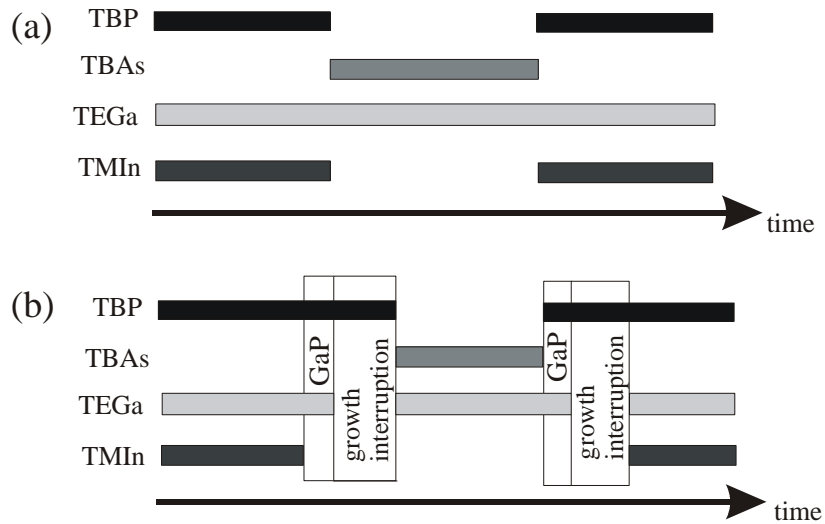


Abbildung 4.12: Schaltsequenzen für das MOVPE-Wachstum der (GaIn)P-GaAs Heterostrukturen (a) ohne und (b) mit GaP-Zwischenschichten

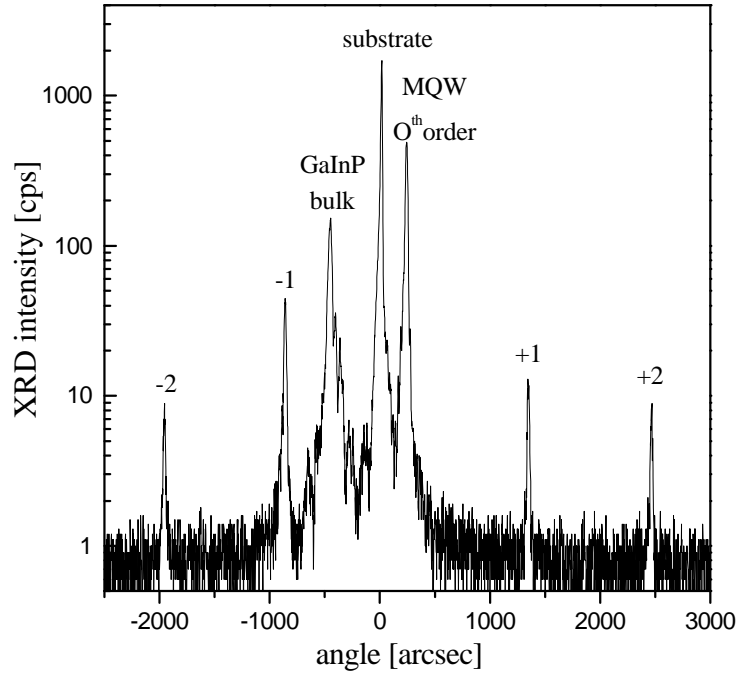


Abbildung 4.13: HRXRD-Messung eines 50-periodigen (GaIn)P/GaAs-Vielfachquantentopfes um den GaAs (400)-Reflex. Die Zuordnungen der Peaks sind angegeben. „(GaIn)P bulk“ bezeichnet die zusätzlich unter dem MQW abgeschiedene (GaIn)P-Volumenschicht (s. Abb. 4.11b). Die Peakbreiten und Strukturparameter finden sich im Text.

wieder (GaIn)P abgeschieden wird. Dies führt nominell zu einer dünnen GaP-Zwischenschicht vor und hinter dem GaAs-Quantentopf.

Um die Proben mittels hochauflösender Röntgenbeugung untersuchen zu können, wurden auch periodische (MQW-) Strukturen nach Abbildung 4.11b hergestellt. Die Strukturen bestehen aus einer 650nm dicken (GaIn)P-Volumenschicht, auf die ein 50-periodiger MQW abgeschieden wurde. Eine solche Periode besteht aus 11nm GaAs und 6nm (GaIn)P. Es wurde Schaltsequenz 4.12b angewendet, was zu einer Abscheidung von GaP vor und nach GaAs führte. Die Wachstumsunterbrechungen waren je 10 Sekunden lang. In zwei Probenserien wurde bei Wachstumstemperaturen von 550°C und 600°C die (nominelle) GaP-Schichtdicke variiert.

4.2.2. Strukturelle Untersuchungen

Hochauflösende Röntgenbeugung (HRXRD)

Es soll nun zunächst das HRXRD-Spektrum eines MQWs diskutiert werden, wie er im vorigen Abschnitt beschrieben und in Abbildung 4.11b dargestellt ist. Die Abscheidungstemperatur betrug hier 550°C und die nominellen GaP-Schichtdicken je zwei Monolagen vor und nach dem GaAs-Quantentopf. Das HRXRD-Spektrum um den GaAs (400)-Reflex ist in Abbildung 4.13 dargestellt.

Die Linienbreiten (FWHM¹³) im Spektrum betragen 12" (Bogensekunden) für den Substratpeak, 37" für den (GaIn)P-Peak und im Mittel 23" für die MQW-Übergitterreflexe. Ein Vergleich mit den (nach kinematischer Theorie bestimmten)

¹³full width (at) half maximum

theoretischen Breiten von 29" für den (GaIn)P-*Peak* und 22" für die Übergitterreflexe macht die hohe strukturelle Qualität der Schicht deutlich. Als Verbreiterungsmechanismen kommen in Frage:

- Schwankung des Indium-Gehaltes in der Schicht durch Variation der Sättigung des Trägergases mit TMI_n.¹⁴
- Schwankung der Dicken der Einzelperioden über den MQW.
- Laterale Inhomogenität der Zusammensetzung oder der Einzelschichtdicken über den Röntgenspot auf der Probe.
- Ausbildung von Kristallgitterdefekten oder -Versetzungen.

Die untersuchte Schicht ist also im Wesentlichen frei von den genannten „Defekten“. Allerdings ist folgendes zu beachten: Hat das Röntgenspektrum einer Schicht verbreiterte Peaks, so kann dies Ursachen haben, die sich nicht negativ auf die elektronischen Eigenschaften eines vergleichbaren Einfach-Quantentopfes oder einer Struktur wie in Abb. 4.11a auswirken. Dies gilt für die ersten beiden genannten Punkte. Diese sind auch eher als Artefakt des Epitaxieprozesses zu betrachten.¹⁵ Leider ist eine Trennung dieser Mechanismen von den beiden letztgenannten ohne Hinzuziehung anderer physikalischer Methoden nur schlecht möglich.

Im Hinblick auf Grenzflächen- und Verschleppungsaspekte ist die sogenannte „überschüssige“ Verspannung einer periodischen Epitaxieschicht ein interessanter Punkt. Dieses Konzept wurde erstmals von Albrecht [32] eingeführt und auch von Höhnsdorf [138] angewendet. Sind die Schichtdicken und die Zusammensetzungen der Einzelschichten in einem MQW bekannt, so lässt sich die theoretische mittlere Verspannung des MQWs leicht berechnen. Eine eventuell auftretende Abweichung der gemessenen von der erwarteten Verspannung kann dann quantifiziert und etwa auf Verschleppung zurückgeführt werden. Zur Bestimmung der Zusammensetzung einer Einzelschicht dient dabei im Allgemeinen eine in demselben Epitaxieprozess auf oder unter dem MQW abgeschiedene Volumenschicht. Zur Bestimmung der Einzelschichtdicken werden dann die eingestellten Schaltzeiten hinzugezogen.

Insbesondere bei den vorliegenden dünnen, hochverspannten GaP-Schichten ist aber eine Bestimmung der „überschüssigen“ Verspannung schwierig. Auch sind die Einzelschichtdicken von (GaIn)P und GaAs zuverlässig nur für zwei Epitaxieschichten mit variiertem Einzelschichtdicke zu bestimmen, was natürlich eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Epitaxieanlage voraussetzt. Eine genaue Analyse wurde an zwei Serien von bei 550°C und bei 600°C abgeschiedenen MQWs mit variierender GaP-Schichtdicke versucht. So lässt sich zwar die GaP-Wachstumsgeschwindigkeit recht gut bestimmen (Fehler <10%). Die Differenzbildung der Absolutwerte der gemessenen und berechneten Verspannungen führt aber zu recht großen Fehlern für die „überschüssigen“ Verspannungen. Eine zusätzlich aufgetretene, zum gegenwärtigen Zeitpunkt unverstandene Modulation der Übergitter*peaks* und eine mangelnde Reproduzierbarkeit der Epitaxieanlage – so schwankte etwa die Periodendicke um bis zu 10% – machen eine genaue Bestimmung der Restverspannung für diese spezielle Probenreihe unmöglich. Allenfalls das Vorzeichen lässt sich zweifelsfrei bestimmen, und zwar ist bei allen Schichten (sowohl bei 550°C als auch bei 600°C Abscheidetemperatur) die „überschüssige“ Verspannung kompressiv und entspricht ungefähr $0,1 \pm 0,05 \text{ nm InAs pro Periode}$.

¹⁴Dies ist ein häufig auftretendes und in Kapitel 3.1 schon diskutiertes Phänomen. TMI_n liegt als *Feststoff* von Schnee-artiger Konsistenz im *bubbler* vor, so dass je nach Grad und Art der Füllung die Sättigung des Trägergases schwanken kann.

¹⁵Solche Schwankungen von Schicht zu Schicht erschweren auch die Auswertung der Spektren von Probenreihen erheblich.

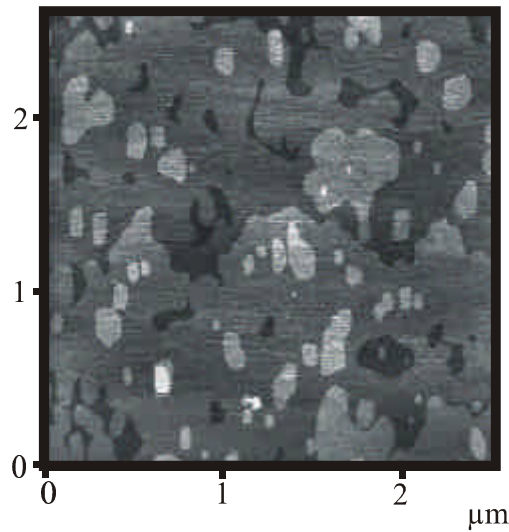


Abbildung 4.14: AFM-Messung der GaAs-Oberfläche einer (GaIn)P/GaAs-Heterostruktur wie in Abb. 4.11a. Die z-Skala ist 1nm.

Wie diese „überschüssige“ Verspannung tatsächlich zustande kommt, kann diese Auswertung prinzipiell nicht beantworten. Auch dynamische Simulationen von HRXRD-Spektren [128] können hierzu nur Anhaltspunkte geben. In Kapitel 4.2.4 soll aber aus den durch selektives Ätzen und AFM gewonnenen strukturellen Informationen und aus optischen Daten ein Wachstums- und Strukturmodell entworfen werden.

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die in Kapitel 4.1.1 vorgestellte Methode soll nun auf (GaIn)P/GaAs Heterostrukturen angewendet werden. Hierbei handelt es sich nun um 4-fach Quantentöpfe, deren Struktur und Wachstum in Kapitel 4.2.1 vorgestellt wurden. Bei den beiden im folgenden Abschnitt betrachteten Strukturen betrug die Wachstumstemperatur 550°C. Die eine wurde ohne Wachstumsunterbrechung und ohne GaP-Zwischenschicht, die andere mit je einer zwei Monolagen dicken GaP-Zwischenschicht und einer Wachstumsunterbrechung von 10 Sekunden vor und nach den GaAs Quantentöpfen abgeschieden. Die Angaben zu Dicke und Zusammensetzung der Zwischenschicht beziehen sich natürlich auf die nominellen Werte, die der Menge der im Gasstrom zugeführten Ausgangsstoffe entsprechen. In Abschnitt 4.2.4 wird ein Strukturmodell präsentiert, das in der Tat nicht der nominellen Struktur entspricht.

Abbildung 4.14 zeigt die AFM-Aufnahme der GaAs-Deckschicht einer solchen Struktur. Hierbei ist es unerheblich, ob innerhalb der Struktur Schaltsequenz 4.12a oder b angewendet wurde, die Morphologie der Deckschichten ist gleich. Diese Aussage bedeutet natürlich nicht, dass entsprechende Aufnahmen exakt gleich aussehen, sie bezieht sich vielmehr auf typische Inselgrößen, Formen von Stufenkanten, etc. – also den strukturellen *Charakter*. Das Auge erfasst solche Ähnlichkeiten sehr leicht, einer wirklichen Bildanalyse sind diese Größen aber nur schwer zugänglich. Dieses Problem wird in Kapitel 4.4 genauer behandelt werden. In Abbildung 4.14 erkennt man Monolagen-Inseln mit einem typischen Durchmesser von 150nm auf ausgedehnten, wenn auch nicht vollständig geschlossenen Terrassen.

Die GaAs Deckschichten wurden nun durch eine 20-sekündige Behandlung mit der (in Kap. 4.1.1 vorgestellten) Schwefelsäureätze entfernt. Dies entspricht einer

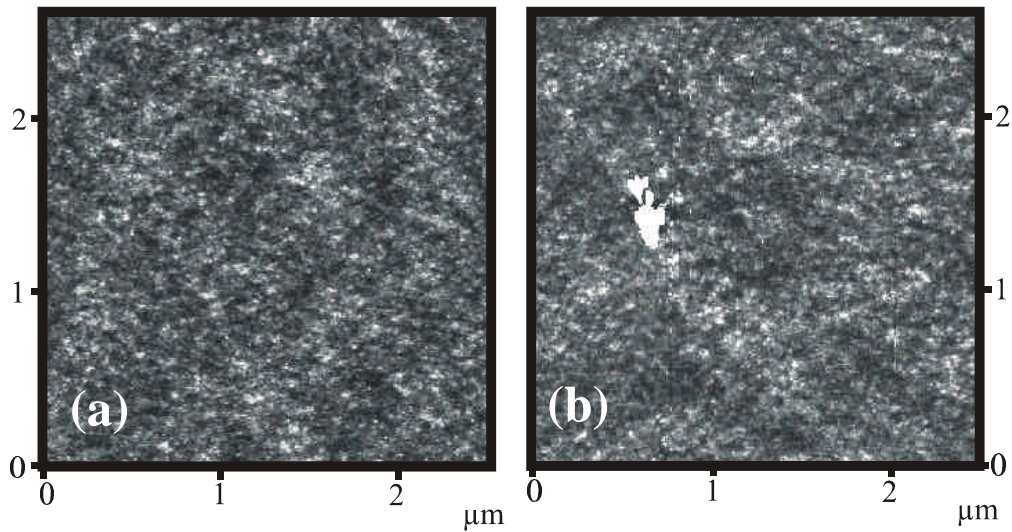


Abbildung 4.15: AFM-Aufnahmen von durch selektives Ätzen freigelegten inneren (GaIn)P→GaAs Grenzflächen. Die Abscheidung von (a) erfolgte ohne, die Abscheidung von (b) erfolgte mit GaP und Wachstumsunterbrechung (vgl. Abb. 4.12). Die z-Skala ist 1,5nm.

„Überätzzeit“ von etwa 15 Sekunden, die aber, wie in Abbildung 4.4 gezeigt, unkritisch ist. Die AFM-Aufnahmen der beiden Proben ohne bzw. mit GaP und Wachstumsunterbrechung sind in Abbildung 4.15 a bzw. b dargestellt. Die Strukturen unterscheiden sich nicht, auf beiden Abbildungen erkennt man eine recht glatte, feingliedrige Struktur. Bei höherer Vergrößerung lassen sich Monolagen unterscheiden. Da, wie in Kapitel 4.1.1 diskutiert, die Phosphor/Arsen Grenzfläche freigelegt wird, findet also in keinem der beiden Fälle eine detektierbare Phosphor-Verschleppung in GaAs statt – die Grenzflächen können auf Monolagen genau freigelegt werden. Dies gilt im Übrigen für alle vom Autor untersuchten (GaIn)P→GaAs Grenzflächen, die unter sehr unterschiedlichen Wachstumsbedingungen, über einen Temperaturbereich von 500°C bis 675°C, abgeschieden wurden.¹⁶

Die unterschiedlichen Wachstumssequenzen haben also keinen Einfluss auf die durch selektives Ätzen und AFM detektierbare Struktur der inneren (GaIn)P(→GaP)→GaAs Grenzfläche. Wie schon erwähnt, ist dabei aber keinerlei Aussage über einen eventuellen Indium-Eintrag in GaAs möglich.

An beiden Kristallen wurde nun versucht, die nächste innere Grenzfläche, also die „obere“ Grenzfläche GaAs (→GaP)→(GaIn)P des 2nm dicken Quantentopfes freizulegen. Dazu wurde $H_3PO_4 : HCl$ im Mischungsverhältnis von 2:1 verwendet, mit einer Ätzrate von etwa $5 \frac{nm}{sec}$ auf (GaIn)P. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.16 zusammengetragen.

Abbildung 4.16a zeigt die AFM-Aufnahme der Probe „ohne GaP“ nach einer Ätzzeit von 25 Sekunden, was bei den zu entfernenden 40nm (GaIn)P einer „Überätzzeit“ von etwa 15 Sekunden entspricht. Es ist keine Monolagenstruktur wie bei (GaIn)P erkennbar, vielmehr ist ein diffuser Hintergrund sehr dicht mit einer Vielzahl von Hügelchen übersät. Diese haben Durchmesser in der Größenordnung von 20nm und Höhen von etwa drei Nanometern. Weitere 15 Sekunden Exposition führen zu einem „Durchbruch“ des Quantentopfes, das heißt, er wird entfernt. Bevor diese Beobachtungen kommentiert werden, soll nun zunächst das Ergebnis für den

¹⁶Die Struktur aus Abbildung 4.4 etwa wurde bei 675°C abgeschieden.

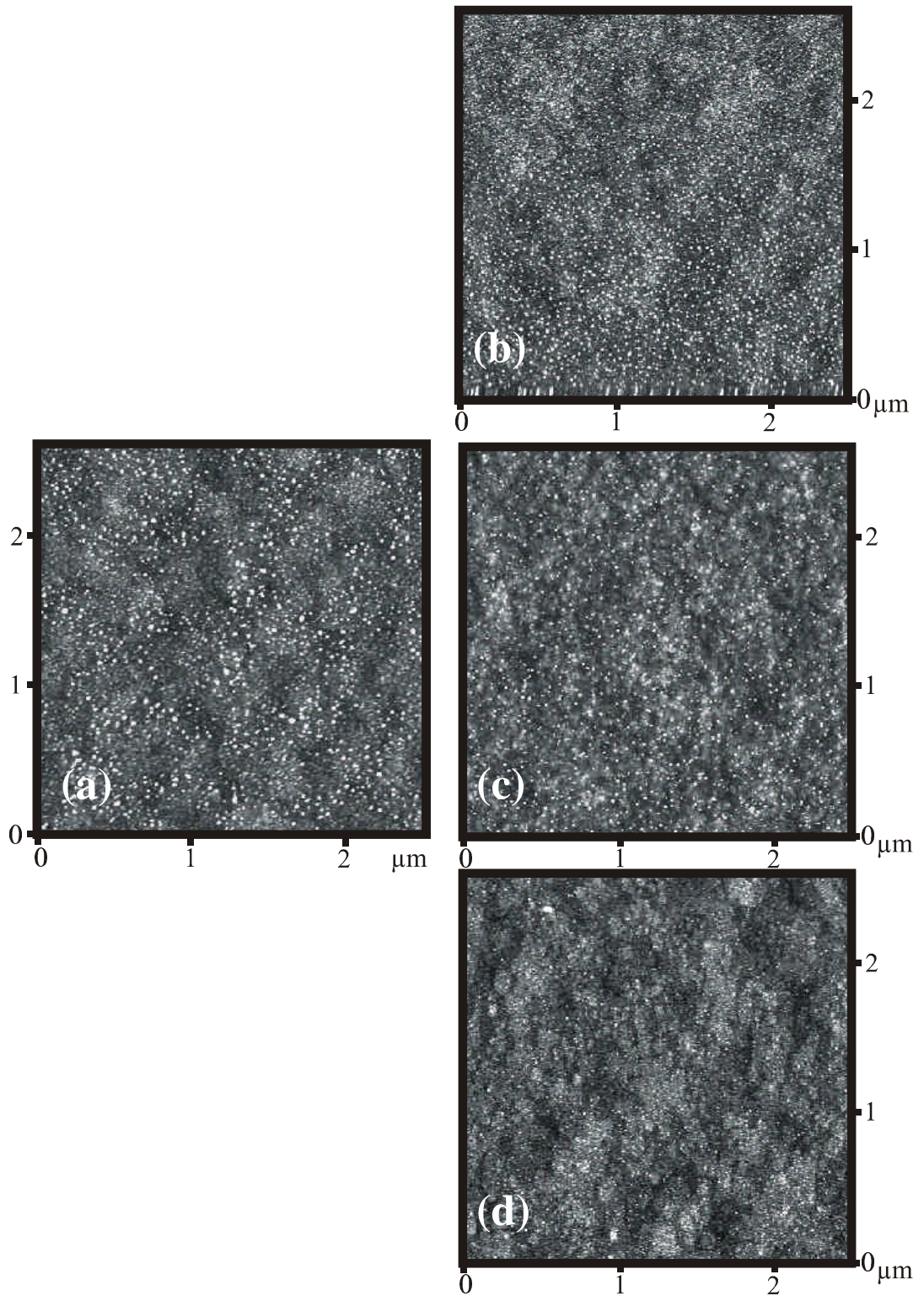


Abbildung 4.16: AFM-Aufnahmen von inneren GaAs \rightarrow (GaIn)P Grenzflächen eines 2nm dicken Quantentopfes, der (a) ohne und (b)-(c) mit GaP und Wachstumsunterbrechung abgeschieden wurde. (a) ist 25 Sekunden geätzt, (b) 15 Sekunden, (c) weitere 10 Sekunden, (d) weitere 15 Sekunden. Die z-Skala ist 1,5nm für alle Aufnahmen.

Quantentopf mit GaP und Wachstumsunterbrechung betrachtet werden.

Hier wurde die Struktur insgesamt vier mal der Ätze ausgesetzt, und zwar für jeweils 15, 10, 15 und 20 Sekunden. AFM-Aufnahmen nach den ersten drei Schritten sind in Abbildung 4.16b, c und d gezeigt. Bei einer Exposition von weiteren 20 Sekunden erfolgte die Entfernung des Quantentopfes. In diesen drei Aufnahmen wird deutlich, dass eine allmähliche Entfernung der oben schon für die Abb. a beschriebenen Hügelchen erfolgt. Nach einer „Überätzzeit“ von insgesamt etwa 30 Sekunden ist in Abbildung d schließlich die Freilegung von Monolagen-Strukturen gelungen.

Wie ist nun das Vorhandensein und die allmähliche Entfernung dieser Hügelchen auf den inneren Grenzflächen zu erklären? Wie schon in Kapitel 2.2 erwähnt, ist die Verschleppung von Material ein insbesondere bei der MOVPE lange bekannter Effekt. Dabei dampft in amorpher Form abgeschiedenes Material vom Suszeptor ab und baut sich in den wachsenden Kristall ein¹⁷. Dieser Effekt tritt insbesondere für die V-er Komponenten Phosphor und Arsen auf, weil sie einen viel höheren Dampfdruck als die III-er Komponenten aufweisen und auch zur Stabilisierung des Kristalls mit V-er Überschuss gearbeitet werden muss. Baut sich also Arsen in (GaIn)P ein, so bildet sich ein unter Umständen hochverspannter quaternärer Kristall, der zu dreidimensionalem (Stranski-Krastanov-) Wachstum, also der Ausbildung von Hügelchen neigt. Allmählich sinkt die eingetragene Menge ab und schließlich wird reines (GaIn)P abgeschieden.

Wenn nun ein Ätzangriff auf einen solchen lateral wie vertikal inhomogenen Mischkristall erfolgt, werden die Hügelchen (die ja den höchsten Arsen-Anteil haben) wieder freigelegt. Je nach Zusammensetzung (es handelt sich um einen III(PAs)-Mischkristall) und den Charakteristiken der Ätze können sie nun allmählich mit verminderten Raten entfernt werden, wie es in Abbildung 4.16b, c und d deutlich wird.

Da aber die Selektivität einer jeden Ätze endlich ist und auch der Quantentopf eventuell noch einen endlichen Phosphorgehalt aufweist, der ja nur an einigen Stellen groß genug sein muss, kann bei sehr dünnen Schichten der „Durchbruch“ des Quantentopfes erfolgen. Dass dies bei einem ohne Wachstumsunterbrechung abgeschiedenen Kristall schon nach geringerer Ätzzeit erfolgt, ist verständlich.

Ein Vergleich der Aufnahmen a und c, die ja nach der gleichen (summierten) Ätzzeit aufgenommen wurden, zeigt auch, dass bei c, also der Probe mit GaP und Wachstumsunterbrechung, wesentlich weniger und kleinere Hügelchen vorhanden sind als bei a. Dies liegt wohl vor allem an dem durch die Wachstumsunterbrechung unter TBP geringeren Eintrag von Arsen. Das in dieser Zeit abdampfende Material wird ja nicht in den Kristall eingebaut, da keine III-er Komponente zur Verfügung steht. Auch wird danach abdampfendes Arsen zunächst in zwei Monolagen GaP eingebaut. Diese zugverspannte Ga(PAs)-Schicht bewirkt eine teilweise Spannungskompensation der danach aufwachsenden (GaIn)(PAs) Schicht, was deren Neigung zu dreidimensionalem Wachstum herabsetzen könnte.

Abbildung 4.17 zeigt, dass auch die Quantentopf-Dicke einen Einfluss auf den Grad der Verschleppung hat. Sie zeigt die AFM-Aufnahme der freigelegten inneren GaAs→GaP→(GaIn)P Grenzfläche des 10nm Quantentopfes. Insgesamt 85 Sekunden betrug hier die Ätzzeit. Trotz der extrem langen „Überätzzeit“ von 75 Sekunden¹⁸ ist die Monolagen-Struktur weit weniger deutlich als beim 2nm Quantentopf in Abbildung 4.16d zu erkennen, die Hügelchen noch sehr ausgeprägt. Dies kann man sich so erklären, dass bei der Abscheidung des 10nm dicken Quantentopfes natürlich auch mehr Material auf dem Suszeptor abgeschieden wird als beim

¹⁷Ein gut konstruierter Reaktor sollte einen rein laminaren Gasstrom erzeugen, eine Verwirbelung und also Verschleppung der zugeführten *Quellengase* also wirkungsvoll verhindern.

¹⁸Dies würde fast 400nm (GaIn)P entfernen!

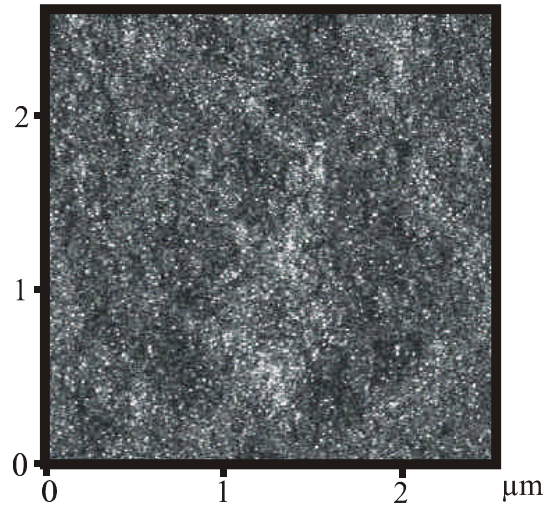


Abbildung 4.17: AFM-Aufnahme der freigelegten inneren $\text{GaAs} \rightarrow \text{GaP} \rightarrow (\text{GaIn})\text{P}$ Grenzfläche des 10nm Quantentopfes. Die Gesamt-Ätzzeit betrug 85 Sekunden. Die z-Skala beträgt 1,5nm.

2nm Quantentopf. Dies führt zu einer erhöhten Abdampfrate und -dauer und also auch einem erhöhten Einbau von Arsen in die folgende Schicht.

Die unterliegende Monolagen-Struktur der inneren Grenzflächen 4.16d und 4.17 scheinen sich – soweit auf 4.17 erkennbar – sehr ähnlich zu sein. Vergleicht man aber die freigelegte innere Grenzfläche in 4.16d mit der GaAs-Oberfläche in Abbildung 4.14, so erkennt man, dass sich deren Monolagen-Strukturen stark unterscheiden. Die Struktur der inneren Grenzfläche ist feingliedriger, ein mittlerer Inseldurchmesser lässt sich mit 60nm abschätzen. Hier wird deutlich, dass selbst bei einer rein hypothetischen Unterdrückung von Verschleppungseffekten die Strukturen der inneren Grenzfläche und der Oberfläche unterschiedlich wären.

Die verwendete Methode erlaubt also einen tiefen Einblick in die Struktur innerer Grenzflächen von $\text{GaAs}/(\text{GaIn})\text{P}$ Heterostrukturen. Sie kann Verschleppungen detektieren oder ausschließen. Wenn sie diese auch nicht quantifizieren kann, so lässt sie doch direkte Vergleiche zwischen verschiedenen Grenzflächen bezüglich des Grades der Verschleppung und auch der Morphologie des dadurch gebildeten Mischkristalls zu.

Prinzipiell sind alle Grenzflächen einer $(\text{GaIn})\text{P}/\text{GaAs}$ Heterostruktur zugänglich. Die Verfolgung der strukturellen Entwicklung eines Schichtsystems ist also möglich, wenn auch eine exakte Relokalisierung unabhängig von strukturellen Merkmalen „nur“ mit einer Genauigkeit von ungefähr $20\mu\text{m}$ erzielbar ist (vgl. Kap. 4.1.1). Liegen aber z.B. Schraubenversetzungen vor, die den Kristall (in etwa) senkrecht durchstoßen, so kann eine noch exaktere Repositionierung erfolgen.

4.2.3. Optische Untersuchungen

Es sollen nun die aus Photolumineszenz- und Photolumineszenz-Anregungs-Spektroskopie (PL und PLE) gewonnenen elektronischen Eigenschaften der 4-fach Quantentöpfe behandelt werden, bevor schließlich im nächsten Abschnitt alle aus den verschiedenen Experimenten gewonnenen Daten zu einem Wachstums- und Strukturmodell zusammengefasst werden.

Abbildung 4.18 zeigt die PL-Spektren zweier 4-fach Quantentöpfe im Vergleich. Beide wurden bei 600°C abgeschieden, der eine ohne, der andere mit (nominellen)

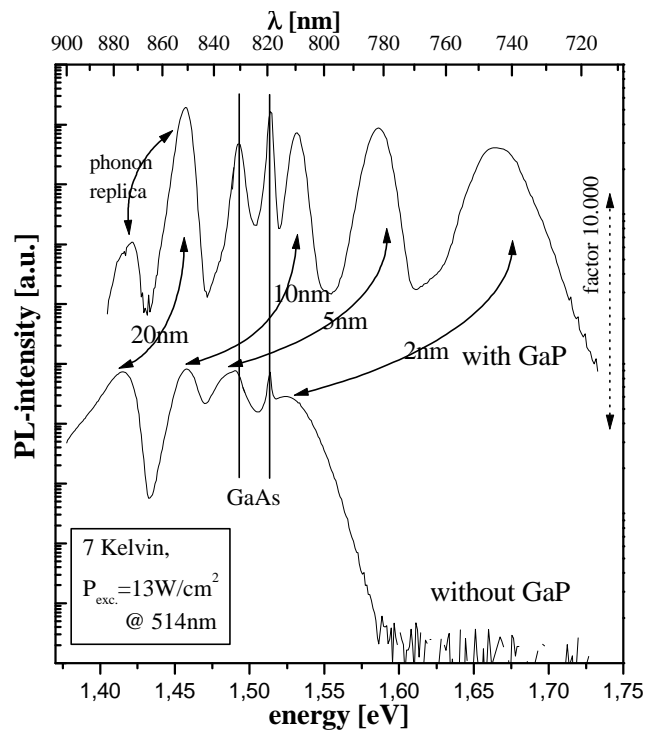


Abbildung 4.18: PL-Spektren zweier 4-fach Quantentöpfe wie in Abb. 4.11a. Der eine wurde ohne, der andere mit GaP-Zwischenschichten und Wachstumsunterbrechungen abgeschieden (vgl. Abb. 4.12). Das eine Spektrum ist um Faktor 10000 überhöht. Nicht gezeigt sind die der (GaIn)P-Volumenschicht zuzuordnenden Übergänge um 1,93eV.

zwei Monolagen GaP-Zwischenschichten und 10-sekündigen Wachstumsunterbrechungen vor und hinter dem Quantentopf. Die Spektren weisen krasse Unterschiede auf.

Bei der Struktur mit GaP sind deutlich vier *Peaks* zu sehen, die sich den verschiedenen Quantentöpfen zuordnen lassen. Die 2nm, 5nm und 10nm Töpfe leuchten bei Energien oberhalb der GaAs-Bandlücke, wie man dies für „normale“ Quantentöpfe erwarten sollte (wobei dem schmalsten durch die höchste Quantisierung die höchste Energie zugeordnet wird). Dann folgen zwei Übergänge, die sich der GaAs Volumen- („Puffer“-) Schicht zuordnen lassen: die exzitonen Übergänge um 1,514eV und bei 1,457eV der Band-Akzeptor-Übergang der bei der MOVPE immer vorhandenen Kohlenstoff-Verunreinigung. Für den nächsten, niederenergetischen Übergang bleibt dann nur noch der 20nm Quantentopf, 36meV unterhalb findet man noch eine Phononenreplik dieses *Peaks*. Bei dieser Struktur leuchtet also einer der vier Quantentöpfe unterhalb der GaAs-Bandkante. Bei der ohne GaP abgeschiedenen Schicht aber luminesziert nur ein Quantentopf *über* der Bandkante! Dies ist wohl der 2nm Quantentopf, alle anderen finden sich unter 1,5eV. Die Zuordnungen sind in der Abbildung angegeben. Überdeckt die Lumineszenz des 5nm Quantentopfes auch teilweise den Band-Akzeptor-Übergang im GaAs, so erkennt man im Vergleich der beiden Spektren den *Peak* doch sehr deutlich. Die Lumineszenz des 20nm Quantentopfes liegt hier fast 100meV unterhalb der GaAs-Bandkante.

Wie lassen sich nun die beobachteten Quantentopf-Lumineszenzen unterhalb der Topf-Energie (also der GaAs-Bandlücke) interpretieren? Wie schon in Kapitel 2.5.1 erwähnt, ist eine mögliche Erklärung die Postulation einer Typ-II Banddiskontinuität zwischen GaAs und (GaIn)P [100–102]. Die Energie der Leitungsbandkante in GaAs liegt dann höher als die der Leitungsbandkante in (GaIn)P, der Quantentopf existiert dann als nur noch für die Löcher. Ein optischer Übergang findet dann räumlich indirekt zwischen einem (quantisierten) Lochzustand in GaAs und dem Leitungsband im benachbarten (GaIn)P statt, wie dies in Abbildung 4.19a schematisch dargestellt ist (ohne Berücksichtigung der Bandverbiegung aufgrund der Ladungsträgertrennung). Die Übergangsenergie ist dann die GaAs-Bandlückenenergie plus die Quantisierungsenergie des Loches minus die Leitungsbanddiskontinuität. Solche Übergänge finden also unterhalb der GaAs-Bandlücke und für schmale Quantentöpfe, wenn die Quantisierungsenergie die Diskontinuität übersteigt, auch oberhalb statt. Dies könnte also das PL-Spektrum der Schicht ohne GaP erklären.

Was bewirkt nun die Einbringung von GaP-Zwischenschichten? Das sich ergebende Bandschema ist in Abbildung 4.19b ebenfalls gezeigt. Es erscheint sehr zweifelhaft, ob solch dünne Schichten die Lokalisierung eines Elektronenzustandes bewirken können, so dass der Übergang nun ein räumlich direkter würde. Trotzdem soll dieser Gedanke nun fortgeführt werden. Die Übergangsenergie läge dann also oberhalb der GaAs-Bandlücke, und zwar um die Summe aus Loch- und Elektronen-Quantisierungsenergie. Doch der 20nm Quantentopf mit GaP hat seine Übergangsenergie klar *unterhalb* der GaAs-Bandlücke. Aber auch die Übergänge des 10nm Topfes mit und ohne GaP lassen sich nicht mit diesem Modell erklären. Denn die Übergangsenergie des Topfes mit GaP sollte um die Summe aus Banddiskontinuität und Elektronen-Quantisierungsenergie über der des Quantentopfes ohne GaP liegen¹⁹. Die Banddiskontinuität beträgt mindestens 100meV, da der 20nm-Quantentopf (ohne GaP) ja um diesen Betrag unterhalb der GaAs-Bandlücke leuchtet.²⁰ Insgesamt findet aber durch Einbringung von GaP nur eine Verschiebung der Übergangsenergie für den 10nm Quantentopf um 80meV statt, um weniger als die

¹⁹Eine Erhöhung der Loch-Quantisierungsenergie durch die GaP-Schichten wird hier außer Acht gelassen, da die Barriere für die Löcher schon ohne GaP sehr hoch ist (bei Typ-II 400meV plus Banddiskontinuität).

²⁰Quantisierung oder eine eventuelle Bandverbiegung erhöht die Übergangsenergie dieses indirekten Übergangs, was also zu einer noch höheren Diskontinuität führt.

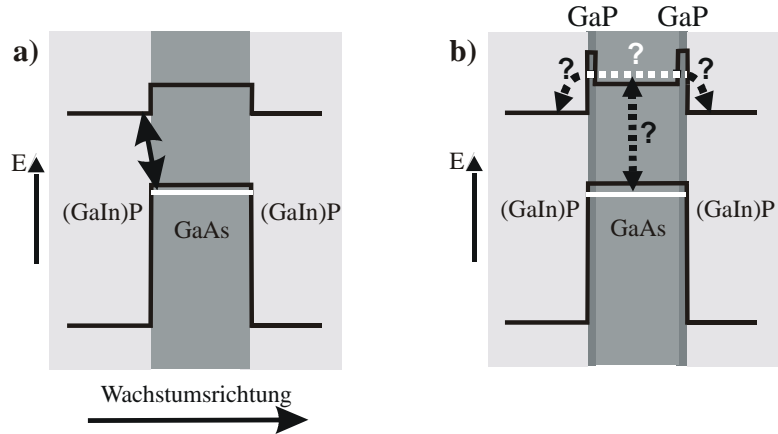


Abbildung 4.19: (GaIn)P/GaAs Quantentöpfe (a) mit und (b) ohne GaP-Zwischenschichten. Die elektronische Struktur (Valenz- und Leitungsbandkanten) und optische Übergänge unter Annahme von Typ-II Banddiskontinuität sind skizziert. Die Banddiskontinuitäten sind gegenüber den Bandlücken stark überhöht dargestellt, Bandverbiegungen sind nicht berücksichtigt.

Banddiskontinuität also. Die gleiche Rechnung ergibt für den 5nm und den 2nm Topf für die Elektronen-Quantisierungsenergien immerhin keine negativen Werte, nämlich 0 bzw. 40meV.

Da die Postulation einer Typ-II Banddiskontinuität also nur für sehr dünne Quantentöpfe in sich schlüssig ist, für breite Töpfe aber zu Widersprüchen führt, muss sie fallengelassen werden. Auch bleibt zu erwähnen, dass die integrierte PL-Intensität der beiden Strukturen vergleichbar ist. Dies lässt die Annahme verschiedener Rekombinationsprozesse (nämlich räumlich direkte und indirekte Übergänge) für die beiden Strukturen äußerst fraglich erscheinen, da diese Übergänge verschiedener Oszillatorstärke besitzen. Man muss also eine Imperfektion des Quantentopfes annehmen, die die energetische Struktur in geeigneter Weise verändert. Dafür kommen zum Beispiel tiefe, lokalisierte Zustände an den Grenzflächen in Frage. Wie sich diese strukturell erklären lassen, wird im nächsten Abschnitt 4.2.4 gezeigt.

Einen Überblick über die PL-Übergangsenergien von 4-fach Quantentöpfen, die bei verschiedenen Temperaturen abgeschieden wurden gibt Abbildung 4.20. Man sieht, dass auch bei 550°C und 575°C die Schaltsequenz mit GaP-Zwischenschichten eine starke Erhöhung der Übergangsenergien bewirkt. Diese Übergangsenergien stimmen durchaus mit denen in [114] zusammengetragenen Werten von „state-of-the-art“ (GaIn)P/GaAs-Quantentöpfen überein. Alle Proben ohne GaP-Zwischenschichten verhalten sich sehr ähnlich, ob sie nun bei 550°C, 575°C oder 600°C abgeschieden sind. Dasselbe gilt für die Proben mit GaP-Zwischenschichten. Die größten Unterschiede zeigen die 20nm Quantentöpfe. Hier sieht man einen starken Abfall der Übergangsenergien, je höher die Wachstumstemperatur ist, und zwar sowohl mit als auch ohne GaP. Führt man die oben für 600°C beschriebene Analyse durch, so zeigt sich, dass auch bei 575°C eine Typ-II Banddiskontinuität die Veränderung der Übergangsenergien mit Einbringen von GaP für die breiteren Töpfe nicht erklären kann. Nur für 550°C sind alle berechneten Elektronen-Quantisierungsenergien positiv. Aber für den 2nm Quantentopf berechnet man eine Quantisierungsenergie für das Elektron von 100meV. Dass zwei (nominell) 0,54nm dicke GaP-Schichten dies und eine genügend lange Lebensdauer dieses Zustands bewirken sollen, erscheint mehr als fraglich.

Auf zwei weitere optische Experimente an der bei 600°C mit GaP-Zwischen-

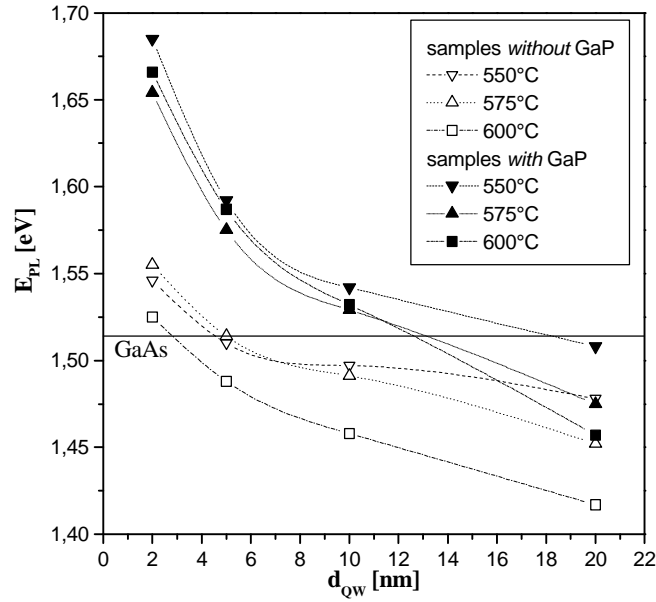


Abbildung 4.20: Energien der PL-Übergänge von sechs verschiedenen 4-fach Quantentöpfen. Jeweils zwei wurden bei 550°C, 575°C und 600°C abgeschieden, einer mit und einer ohne GaP Zwischenschichten.

schichten und Wachstumsunterbrechung abgeschiedenen Struktur soll hier nun noch eingegangen werden.

In Abbildung 4.21 sieht man, dass bei einer Steigerung der PL-Anregungsleistung die Übergangsenergie des 20nm-Quantentopfes blau- (also zu höheren Energien) verschiebt, und zwar mit etwa 3,5meV/Dekade. Die *Peak*positionen des 10nm-Topfes und des GaAs bleiben stationär. Diese Blauverschiebung ist ein klassisches Merkmal eines indirekten Übergangs. Da Elektronen und Löcher hier räumlich getrennt werden, kommt es bei der Anregung einer immer größeren Anzahl von Ladungsträgern zu einer Bandverbiegung, die eine Erhöhung der Übergangsenergie zur Folge hat [100, 101]. Aber auch die Annahme von tiefen, lokalisierten Zuständen an der Grenzfläche dieses offensichtlich trotz der GaP-Zwischenschichten nicht-idealen Quantentopfes kann eine solche Charakteristik erklären. Wenn nämlich die Dichte dieser Zustände nicht sehr groß ist, kommt es zu einer Auffüllung und Sättigung dieser Zustände mit steigender Anregungsleistung. Das heißt, dass eine Rekombination nun also auch aus den höherenergetischen Zuständen erfolgt, also eine Verschiebung des *Peak*maximums stattfindet. Dieses „Herauswachsen“ (im Gegensatz zu einer reinen Verschiebung) der *Peaks* höherer Anregungsleistung aus den niedriger angeregten lässt sich in Abbildung 4.21 sehr gut beobachten, denn die Skalierung der Intensität ist für alle Spektren gleich. Die kleineren *Peaks* sind immer in den niederenergetischen Flanken der größeren enthalten. Im Übrigen rechtfertigt sich hier nochmals die Zuordnung des weniger intensiven niederenergetischen Übergangs als Phononenreplik: er schiebt mit dem Hauptübergang mit, der Abstand beträgt immer etwa 36meV, die Energie des optischen Phonons in GaAs. Die Anwesenheit dieser Replik ist auch ein weiteres Indiz für lokalisierte Zustände, denn hier ist die Kopplung mit Phononenzuständen besonders effektiv.

In den in Abbildung 4.22 gezeigten Photolumineszenz- und Photolumineszenz-Anregungs-Spektren (PL und PLE) wird deutlich, dass der 20nm-Quantentopf durchaus schon Absorption unterhalb der GaAs-Bandkante zeigt, was gegen einen indi-

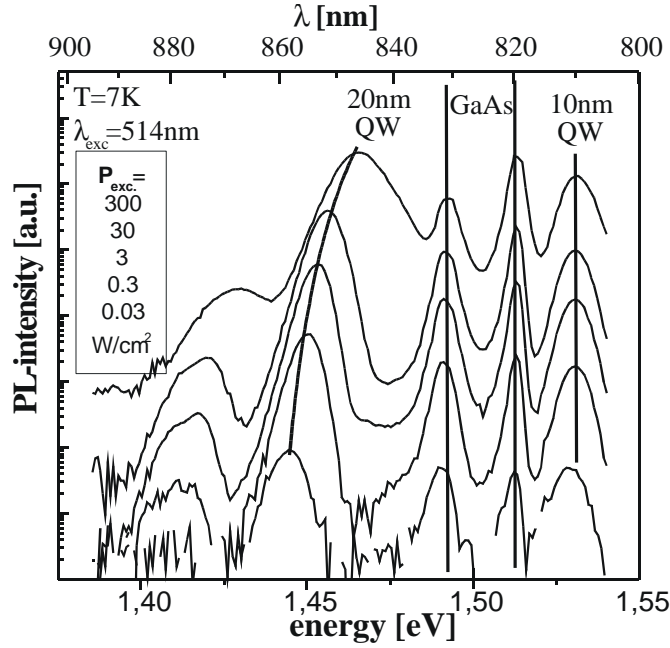


Abbildung 4.21: PL-Spektren der bei 600°C mit GaP-Zwischenschichten abgeschiedenen Probe. Die Anregungsleistung wurde variiert. Die Skalierung der Intensität ist für alle Spektren gleich, die Intensitäten also direkt vergleichbar.

rekten Übergang spricht. Dass diese Absorption nicht sehr stark ist, hat wohl dieselbe Ursache wie die oben diskutierte Verschiebung der Lumineszenz: die Dichte dieser Zustände ist nicht sehr groß. Der 10nm breite Topf zeigt eine deutlich ausgeprägte exzitonische Resonanz in der Absorption (genauer: PLE). Die *Peak*breiten betragen 8meV für PL und 14meV für PLE, der *Stokes-shift* beträgt 12meV. Verglichen mit einem GaAs Quantentopf gleicher Dicke in 30%-igem (AlGa)As, wo sich PLE-Linienbreiten von 2,5meV und ein *Stokes-shift* von 3meV erzielen lassen (Abb. 4.33), weist dieser Topf also ein hohes Maß an Unordnung auf²¹. Die Werte von *Stokes-shift* und PLE-Linienbreite liegen im gleichen Bereich wie die für 5nm breite (AlGa)As/GaAs Quantentöpfe mit recht rauen Grenzflächen (Abb. 4.33). Die in (GaIn)P enthaltene Dotierung von typisch $n \approx 10^{16} \text{cm}^{-3}$ [139] sollte aber nach Berechnungen [140] keinen signifikanten *Moss-Burstein-shift* (vgl. Kap. 3.3) hervorrufen. Die Gründe für die Abweichungen vom einfachen Unordnungsmodell von Yang und Wilkinson [82, 83] (*Stokes-shift*=0,55·PLE-Linienbreite, siehe Kap. 2.3) sind also in dessen prinzipiellen Unzulänglichkeiten oder in einer nicht-Gauß'schen Unordnung dieses Quantentopfes zu suchen. Letzteres ist im Rahmen des im nächsten Abschnitt 4.2.4 vorgestellten Wachstums- und Strukturmodells nicht unwahrscheinlich. Der 5nm Quantentopf schließlich zeigt in der PLE keine ausgeprägte Resonanz. Möglicherweise ist die strukturelle Unordnung hier schon zu groß, wofür auch die enorme PL-Linienbreite von 13meV spricht. Die PL-Linienbreiten für die schmalen Töpfe (nicht gezeigt ist der 2nm Quantentopf mit 27meV Linienbreite) sind allerdings nur wenig höher als die in [110,111] zusammengestellten Werte für die besten per MOVPE hergestellten Schichten, bei denen für 2nm dicke Quantentöpfe etwa 20meV erreicht werden [107].

²¹Die unterschiedlichen Barrierenhöhen sollten hier keine allzu große Rolle spielen, denn die Quantisierung ist nicht groß und der Leitungsband-Topf der leichter beeinflussbaren Elektronen ist eher im (AlGa)As/GaAs-System tiefer.

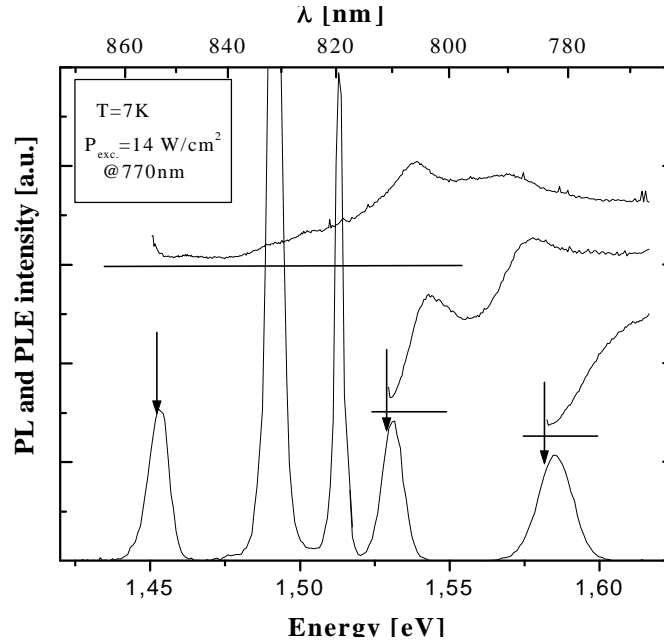


Abbildung 4.22: PL- und PLE-Spektren der 600°C-Probe mit GaP Zwischenschichten. Der jeweilige *Offset* und die Detektionswellenlänge für die PLE-Spektren sind angegeben.

Als letztes soll nun noch die Frage geklärt werden, ob es wesentlich ist, die in Abb. 4.12b beschriebene Schaltsequenz an beiden Grenzflächen anzuwenden, oder ob eventuell nur eine der beiden Grenzflächen die schlechten optischen Eigenschaften der ohne GaP abgeschiedenen Proben verursacht, wie dies in [29,107–109] postuliert wird. Dazu wurde bei 550°C eine Struktur abgeschieden, bei der der 20nm- und der 2nm Quantentopf an beiden Grenzflächen, der 5nm Topf aber nur an der in Wachstumsrichtung ersten Grenzfläche und der 10nm Quantentopf nur an der zweiten Grenzfläche GaP-Zwischenschichten haben. Das PL-Spektrum dieser Struktur ist in Abbildung 4.23 gezeigt. Zum Vergleich dient hier das Spektrum der entsprechenden Struktur ohne Auslassung von GaP-Zwischenschichten. Die Übergangsenergien der unveränderten 2nm und 20nm Quantentöpfe sind nahezu identisch. Beide *Peaks* der anderen beiden Töpfe sind jedoch stark ins Rote verschoben, der des 5nm-Topfes um über 40meV und der des 10nm-Topfes um über 50meV. Dass die Zuordnung der Lumineszenz-Übergänge zutrifft und nicht etwa der niederenergetischste *Peak* vom 5nm breiten Topf stammt, konnte durch Abätzen der ersten beiden Quantentöpfe bewiesen werden: tatsächlich verschwinden dann in der Photolumineszenz die beiden hochenergetischen Übergänge.

Es kann also festgehalten werden, dass beide Grenzflächen modifiziert werden müssen, um die Lumineszenz-Eigenschaften von (GaIn)P/GaAs Quantentöpfen entscheidend zu verbessern. Dabei scheint die erste Grenzfläche einen größeren Einfluss zu haben. Die Übergangsenergie des 10nm-Topfes mit Modifikation nur der zweiten Grenzfläche entspricht nämlich der des Topfes ohne GaP, während der 5nm-Topf ohne GaP noch 35meV tiefer als der mit ausschließlicher Modifikation der ersten Grenzfläche leuchtet (vgl. Abb. 4.20).

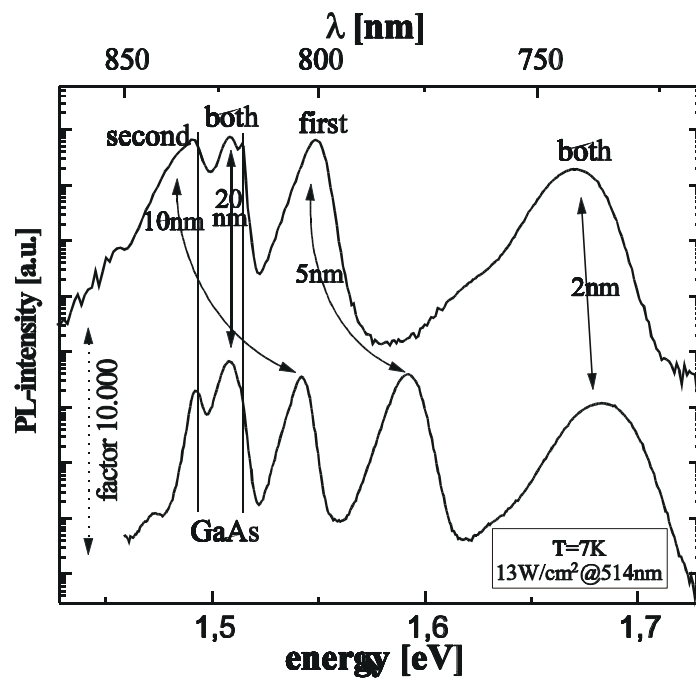


Abbildung 4.23: PL-Spektren zweier bei 550°C abgeschiedener 4-fach Quantentopf-Proben. Bei der einen Probe wurden die GaP-Zwischenschichten und Wachstumsunterbrechungen teilweise weggelassen. An welchen Grenzflächen jeweils GaP deponiert wurde, ist angegeben, wie auch die Zuordnung der *Peaks*. Das Spektrum dieser Probe ist 10000-fach überhöht dargestellt.

4.2.4. Wachstums- und Strukturmodell

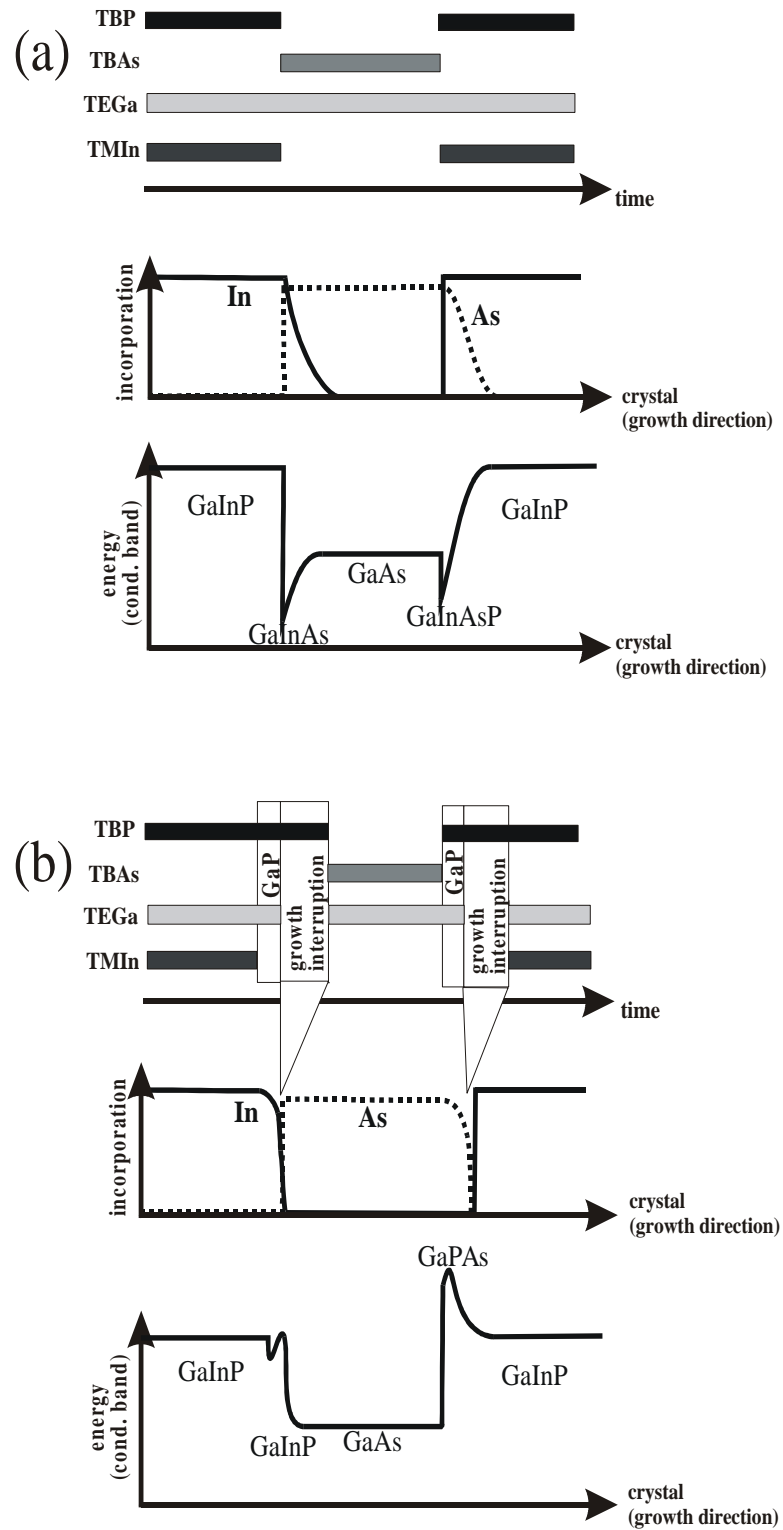
Aus den in den vorigen Abschnitten gewonnenen Erkenntnissen über die Morphologie innerer Grenzflächen und die optischen Eigenschaften soll nun ein Modell für die Struktur und das Wachstum der (GaIn)P/GaAs Quantentöpfe mit und ohne GaP-Zwischenschichten und Wachstumsunterbrechungen entwickelt werden.

Wie aus den optischen Untersuchungen folgt, muss für *beide* Grenzflächen ein Wachstumsmechanismus gefunden werden, der für eine Abscheidung des Quantentopfes ohne GaP-Schichten und Wachstumsunterbrechung zur Ausbildung von tiefen, möglicherweise lokalisierten Zuständen führt. Andererseits muss das Modell erklären können, warum diese Tendenz durch eine andere Schaltsequenz weitgehend unterdrückt werden kann. Wie kann man sich dies nun für die erste und zweite Grenzfläche vorstellen? Das im Folgenden entwickelte Modell ist in Abbildung 4.24 skizziert.

Für die erste Grenzfläche, also die (GaIn)P→GaAs Grenzfläche vor dem Quantentopf kommt als die Bandlücke des GaAs Quantentopfes absenkendes Material nur Indium in Frage. Man könnte sich einerseits vorstellen, dass beim Umschalten von TBP auf TBAs an der (GaIn)P-Oberfläche P gegen As ausgetauscht wird, wie dies in HRXRD-Studien an InP nachgewiesen werden konnte [138, 141, 142]. Eine sehr dünne, gleichmäßige Lage (GaIn)As wird aber die elektronische Struktur insbesondere von breiten Quantentöpfen nicht entscheidend ändern [114, 115]. Dass die As/P-Grenzfläche aber glatt ist, geht aus den Ätz- und AFM-Studien eindeutig hervor (Abbildung 4.15). Ein anderes Szenario beruht auf dem wohlbekannten Effekt der Segregation von Indium [143], der von Mesrine et al. [117] in situ bei CBE-Wachstum von (GaIn)P nachgewiesen werden konnte. Dies bedeutet, dass das während des (GaIn)P-Wachstums angebotene Indium nicht vollständig in das Material eingebaut wird, sondern zu einem gewissen Teil auf der wachsenden Schicht „aufschwimmt“. Wird nun kein weiteres Indium angeboten, also zum Beispiel beim Wachstum des GaAs Quantentopfes, so geschieht ein Einbau des segregierten Indiums in dieses Material. Aufgrund von Verspannungseffekten oder lateral inhomogener Verteilung des segregierten Materials auf der Oberfläche kann dieser Einbau dann *clusterartig*²² inhomogen sein, was auch bei einer nicht allzu großen Gesamtmenge von Indium zu sehr tiefen, lokalisierten Zuständen führt. Diese Annahme erscheint aufgrund des starken „Abrutschens“ der Lumineszenz-Übergangsenergien, teilweise weit unter die GaAs-Bandlücke, realistisch zu sein. Der Effekt ist aber mit den angewendeten selektiven Ätzen im AFM prinzipiell nicht detektierbar. Für Segregation spricht auch, dass der erste, der 20nm dicke Quantentopf eine tendenziell stärkere Energieabsenkung erfährt als die anderen drei Töpfe (s. Abb. 4.18), denn er wird ja im Gegensatz zu den anderen Töpfen auf einer mit 500nm viel dickeren (GaIn)P-Schicht abgeschieden. Auch ist die beobachtete Absenkung stark temperaturabhängig. Der Grad der Segregation sollte aber mit steigender Wachstumstemperatur ansteigen und außerdem ist die Menge an segregiertem Material von der abgeschiedenen Schichtdicke abhängig [114, 143].

Was bewirkt nun die andere Schaltsequenz an dieser Grenzfläche? Zunächst wird segregiertes Indium in GaP eingebaut, was zu (GaIn)P führt. Dieses hat (für Indium-Konzentrationen unter 48%) eine größere Bandlücke als gitterangepasstes (GaIn)P. In der nun folgenden Wachstumsunterbrechung kann dann das segregierte Material abdampfen. Idealerweise ist dann bei Beginn des GaAs-Wachstums kein Indium mehr vorhanden. Dies ist offensichtlich für den 20nm Quantentopf bei höheren Temperaturen nur unvollständig gelungen, denn hier findet man noch Lumineszenz unterhalb der Bandlücke des Topfmaterials. Auch weisen die erzielten Lumineszenz-Linienbreiten der schmälere Töpfe auf eine starke Unordnung hin,

²² *Cluster* meint hier nicht einen metallischen Einschluss im Kristall, sondern eine lokale Anreicherung von Indium im stöchiometrischen ternären Halbleitermischkristall.



die sich aber mit einer lateral sehr stark schwankenden Barrierenhöhe begründen lässt.

Die zweite, die GaAs→(GaIn)P Grenzfläche kann man vergleichsweise schnell abhandeln, denn hier ist der Effekt in der Ätz- und AFM-Untersuchung direkt nachweisbar. Wie in Abbildung 4.16a gezeigt, kann man hier eine starke, lateral inhomogene Verschleppung von Arsen in das (GaIn)P beobachten. Dies führt zu lokal sehr hohen Arsen-Konzentrationen in dem entstehenden quarternären Material (GaIn)(PAs). Energetisch bedeutet dies eine lokal sehr starke Absenkung der Bandlücke, lokalisierte, tiefe Zustände an der Grenzfläche also.

Die GaP-Schaltsequenz nun bewirkt zunächst einen Einbau des Arsens in GaP, wobei der entstehende Mischkristall Ga(AsP) eine höhere Bandlücke als GaAs hat. Die Wachstumsunterbrechung unter TBP spült dann den Reaktor und entfernt so (vom Suszeptor) freiwerdendes Arsen, ohne es in die Struktur einzubauen. Dass eine vollständige Entfernung nicht gelingt, wird in Abbildung 4.16b deutlich, doch der Eintrag ist viel geringer als bei der ursprünglichen Schaltsequenz, wie auch Abb. c und d belegen. Dies führt zu einer lokal in ihrer Höhe schwankenden energetischen Barriere, die zu den relativ schlechten Lumineszenz-Eigenschaften auch der Strukturen mit GaP-Zwischenschichten beiträgt. Eine Ausbildung tiefer Zustände wie bei der ursprünglichen Schaltsequenz wird aber vermieden.

Beide beschriebenen Effekte, also der Eintrag von Indium in GaAs an der ersten und die Verschleppung von Arsen in (GaIn)P an der zweiten Grenzfläche führen zu einer Erhöhung der Gitterkonstante des jeweiligen Materials. Die durch HRXRD-Studien an MQWs gefundene *kompressive* „überschüssige“ Verspannung ist also mit dem vorgestellten Modell konsistent. Die gefundenen Werte von maximal ca. 0,15nm InAs pro Periode, also pro Quantentopf, erscheinen zunächst recht klein. Wichtig ist aber, dass HRXRD nur mittlere, integrierte Verspannungen liefert und also das tatsächliche Material, das diese Verspannung verursacht, wie auch dessen räumliche Verteilung im Dunkeln bleiben. Es könnte also eine lateral homogene Monolage 50%iges (GaIn)As sein oder aber lateral inhomogen verteiltes (GaIn)As²³. Da ersteres keine so dramatischen Folgen für die energetische Struktur hätte wie sie in den optischen Experimenten tatsächlich beobachtet wurde [114,115]²⁴, ist dies ein weiteres Argument für die Annahme einer lateral inhomogenen Verteilung des segregierten Indiums. Im Falle des verschleppten Arsens konnte dessen ungleichmäßige Verteilung ja mittels selektivem Ätzen und AFM direkt nachgewiesen werden.

Weitere Aufschlüsse über die tatsächliche Struktur dieser Quantentöpfe können hochauflösende Verfahren wie etwa Rastertunnelmikroskopie (STM) auf Spaltflächen oder Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) geben. Diese zeichnen sich durch ihre Materialelektivität aus, erlauben aber nur eine Darstellung zweidimensionaler Schnitte durch die Grenzfläche, die im Falle des TEMs über etwa 10nm Probendicke integriert sind. Auch ist die genaue Interpretation der erhaltenen Bilder alles andere als trivial. Eine Korrelation mit den hier diskutierten Experimenten wäre aber äußerst interessant.

²³Natürlich spielt in unserem Fall die Summe aus (GaIn)As im Quantentopf und Arsen in (GaIn)(AsP) eine Rolle. Letzteres wollen wir zunächst vernachlässigen. Eine Einbeziehung würde den absoluten Eintrag von In an der ersten Grenzfläche verringern und die Argumentation noch stützen.

²⁴Man bedenke die extreme Rotverschiebung der Übergangsenergien ohne GaP und die enormen optischen Linienbreiten auch der optimierten Schichten.

4.3. Wachstum von GaAs und (GaIn)As auf vizinalen Substraten

In diesem und in dem folgenden Kapitel 4.4 soll nun mittels der in Kapitel 4.1.2 vorgestellten Methode die Struktur innerer Ga(In)As→AlAs Grenzflächen in Abhängigkeit von den Wachstumsbedingungen erforscht werden. Zusätzlich wird die Auswirkung der Grenzflächenmorphologie auf die optischen Eigenschaften von Quantentöpfen an geeigneten Proben untersucht. In diesem Kapitel sollen zunächst Proben untersucht werden, die auf vizinalen, also fehlorientiertem Substrat abgeschieden wurden. Im nächsten Kapitel 4.4 werden dann Proben betrachtet, die auf exaktem Substrat abgeschieden wurden. Diese Aufteilung wurde gewählt, da die Wahl der Substratorientierung fundamentalen Einfluss auf die Morphologie der inneren Grenzflächen und damit auch der optischen Eigenschaften der Strukturen hat.

Bei den nun zunächst vorgestellten auf vizinalen Substraten abgeschiedenen Proben wird Makrostufenwachstum während Wachstumsunterbrechungen beobachtet. Dies kann mittels der Ätz- und AFM-Methode sehr genau quantifiziert werden, wobei sich für die beobachtete Dynamik sehr konsistente Zusammenhänge ergeben, die mit bestehenden Modellen verglichen werden. Die durch Makrostufen verursachte Rauigkeit an den Grenzflächen von Quantentöpfen hat sehr starke Auswirkungen auf deren optische Eigenschaften, wobei Morphologie und optische Eigenschaften hier erstmals direkt korreliert werden können.

Wie schon in Kap. 4.1.2 erwähnt, weisen per MOVPE gewachsene AlAs/GaAs-Heterostrukturen meist unbefriedigende optische Eigenschaften auf. Daher muss man strukturelle Untersuchungen an GaAs→AlAs- oder Ga(In)As→AlAs-Grenzflächen vornehmen, diese dann aber mit den optischen Eigenschaften von identisch präparierten (AlGa)As/GaAs- oder (GaIn)As/GaAs Quantentöpfen korrelieren. Inwieweit dies gerechtfertigt ist, wird in Kapitel 4.3.2 und 4.4.2 noch diskutiert werden. In den Abbildungen 4.25 und 4.26 ist der Aufbau der für diese Untersuchungen verwendeten Strukturen skizziert. Es wurden drei verschiedene Grundstrukturen verwendet.

Abbildung 4.25b zeigt den Aufbau der „einfachen Grenzflächen-Struktur“, an der auch keine optischen Untersuchungen möglich sind. Hier wird bei Wachstumstemperatur (es wurden Proben bei 625°C und 675°C hergestellt) eine 500nm dicke GaAs-Schicht auf dem Substrat abgeschieden. Nach einer definierten Wachstumsunterbrechung erfolgt die Deposition von 75nm AlAs und 10nm GaAs.

In Abb. 4.25a sieht man den für die Untersuchung von (AlGa)As/GaAs Quantentöpfen verwendeten Strukturaufbau. Alle diese Strukturen wurden bei 625°C deponiert. Nach der Abscheidung einer 300nm dicken GaAs-Pufferschicht wurde ein (AlGa)As/GaAs 10-fach MQW mit 30%-igem (AlGa)As gewachsen. Die Barrieren und Töpfe waren in der Regel 75nm und 10nm dick, aber auch abweichende Dicken wurden realisiert, wie dies im Text noch näher beschrieben werden wird. Der letzte GaAs-Topf wurde nicht mit (AlGa)As, sondern mit reinem AlAs und schließlich mit GaAs überwachsen. Von fundamentaler Bedeutung sind die Wachstumsunterbrechungen t_1 vor und t_2 nach den GaAs-Schichten. Hier wurden für die (AlGa)As / GaAs / (AlGa)As-Töpfe jeweils die selben Zeiten $t_{1,2}$ verwendet wie für den letzten, mit AlAs überwachsenen Topf. Dieser dient dann zur strukturellen, die anderen zur optischen Untersuchung.

Der dritte Strukturtyp (Abb. 4.26) verwendet $(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)\text{As}/\text{GaAs}$ Quantentöpfe mit in der Regel $x=11\%$ Indiumanteil, die bei verschiedenen Wachstumstemperaturen zwischen 500°C und 625°C hergestellt wurden. Nach Abscheidung der 300nm dicken GaAs-Pufferschicht bei 625°C wurde die Temperatur auf die eigentliche Wachstumstemperatur abgesenkt und dann nochmals 200nm GaAs abgeschieden (bei einer Wachstumstemperatur von 625°C entfielen diese beiden Schritte). Es folgte eine in der Regel 3,8nm dicke (GaIn)As-Schicht, die nochmals mit 200nm

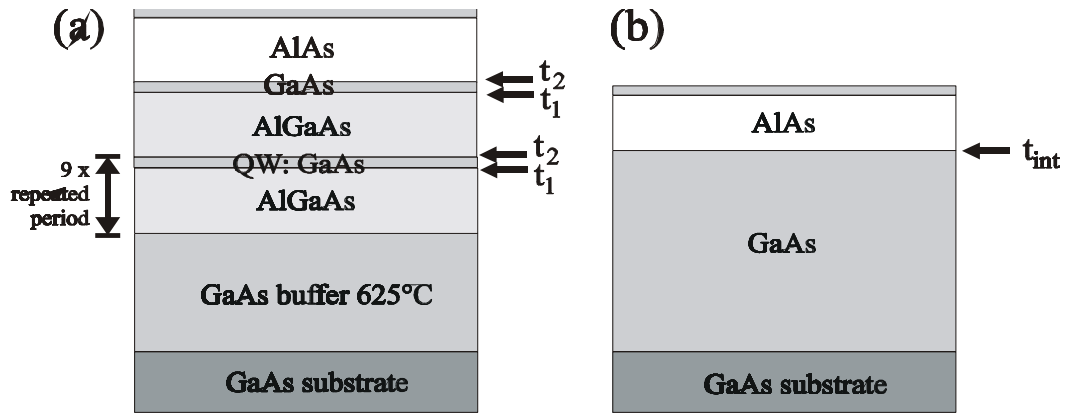


Abbildung 4.25: Strukturaufbau für die in den Kapiteln 4.3 und 4.4 untersuchten Proben. Die in Aufbau (a) enthaltenen Quantentöpfe dienen der Korrelation optischer und struktureller Eigenschaften. An den markierten Stellen finden Wachstumsunterbrechungen statt.

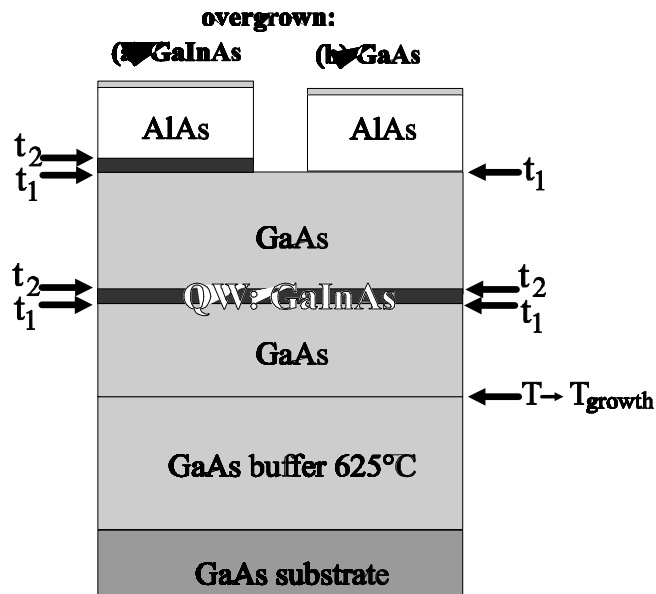


Abbildung 4.26: Probenstruktur der (GaIn)As/GaAs-Quantentöpfe. Der untere Quantentopf dient zur optischen Charakterisierung. An den markierten Stellen wurde das Wachstum unterbrochen. Die AFM-Untersuchung findet (a) an einem identisch präparierten Topf mit (GaIn)As→AlAs Grenzfläche oder (b) an einer der ersten Quantentopf-Grenzfläche entsprechenden GaAs→AlAs Grenzfläche statt.

GaAs überwachsen wurde. Sodann ergeben sich zwei Varianten: entweder es erfolgte nun eine Abscheidung von 75nm AlAs und 10nm GaAs (Abb. 4.26b), oder es wurde vor dem Überwachsen noch eine 3,8nm-(GaIn)As-Schicht abgeschieden (Abb. 4.26a). Essentiell sind auch hier die Wachstumsunterbrechungen t_1 und t_2 . Wachstumsunterbrechung t_1 erfolgte nach Abscheidung des GaAs (also vor dem Quantentopf und (a) der zweiten (GaIn)As-Schicht, bzw. (b) der AlAs-Schicht). t_2 erfolgte nach Abscheidung der (GaIn)As-Schichten (also nach dem Quantentopf und in Fall (a) vor der AlAs-Schicht).

Man kann also im Materialsystem (GaIn)As/GaAs prinzipiell beide dem Quantentopf entsprechenden Grenzflächen strukturell untersuchen (wenn auch an verschiedenen Proben). Denn sowohl die GaAs→AlAs- als auch die (GaIn)As→AlAs Grenzfläche kann für das AFM freigelegt werden. Im Materialsystem (AlGa)As/GaAs hingegen ist es nur möglich, eine der *zweiten*, der GaAs→(AlGa)As Grenzfläche des Quantentopfes, äquivalente Grenzfläche zu erzeugen, die durch selektives Ätzen dem AFM zugänglich ist.²⁵

Alle Proben wurden bei einem Reaktordruck von 50mbar und einem Gesamtfluss von 6,8slm mit Wasserstoff als Trägergas per MOVPE abgeschieden. Als Ausgangsstoffe dienten TBAs, TMAI, TMIn und TMGa. Bei allen unterhalb von 625°C abgeschiedenen (GaIn)As-Proben wurde TEGa statt TMGa verwendet, da es sich durch weit bessere Zerlegungseigenschaften bei tiefen Temperaturen auszeichnet. Die Wachstumsgeschwindigkeit von GaAs lag in aller Regel bei 1,1µm/h, der TMGa- (TEGa-) Fluss wurde über die ganze Schicht konstant gehalten. AlAs wurde mit etwa 1,5µm/h abgeschieden. Die V/III-Verhältnisse waren 40 für (AlGa)As und AlAs und in der Regel 20 für GaAs und (GaIn)As, bei tiefen Temperaturen auch vier. In den Wachstumsunterbrechungen wurden die Schichten mit TBAs stabilisiert.

Als Substrat diente für alle in diesem Kapitel 4.3 betrachteten Proben semiisolierendes GaAs (100) mit einer Fehlorientierung von 2° in Richtung [110].

4.3.1. Makrostufen-Wachstum

Die Ausbildung von Makrostufen an inneren GaAs→AlAs Grenzflächen konnte in TEM-Messungen nachgewiesen werden [10]. Auch indirektere Methoden wie Kathodolumineszenz [144] oder Photolumineszenz [21] wiesen auf Makrostufen an Grenzflächen von Quantentöpfen hin. Viele Veröffentlichungen befassen sich mit Makrostufen an Kristalloberflächen [18–20].²⁶ Eine Studie über die Bildung von Makrostufen an den inneren Grenzflächen und ihre dreidimensionale Morphologie in Abhängigkeit von den gewählten Wachstumsbedingungen liegt aber nicht vor. Dieser Zusammenhang kann nun dank der neu entwickelten Ätz- und AFM-Methode untersucht werden.

AFM-Aufnahmen von Makrostufen lassen sich aufgrund der sehr regelmäßigen Morphologie, wie sie auch in Abbildung 4.27 deutlich wird, in einfacher Art und Weise quantifizieren.

Die RMS- (*Root Mean Square*-) Rauigkeit oder Standardabweichung der Höhenwerte von AFM-Aufnahmen lässt sich leicht bestimmen und ist auch in der Standard-Auswertesoftware von *digital instruments* implementiert [130]. Sie ist definiert als

$$\text{RMS} := \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^2}{N}} \quad (4.1)$$

²⁵Prinzipiell ist sogar das Freilegen von (Al_{0,3}Ga_{0,7})As→AlAs Grenzflächen mittels Flusssäure möglich, wenn auch mit verringerter Qualität [26].

²⁶Eine eingehendere Darstellung der Literatur zu Makrostufenbildung findet sich in Kapitel 2.2.

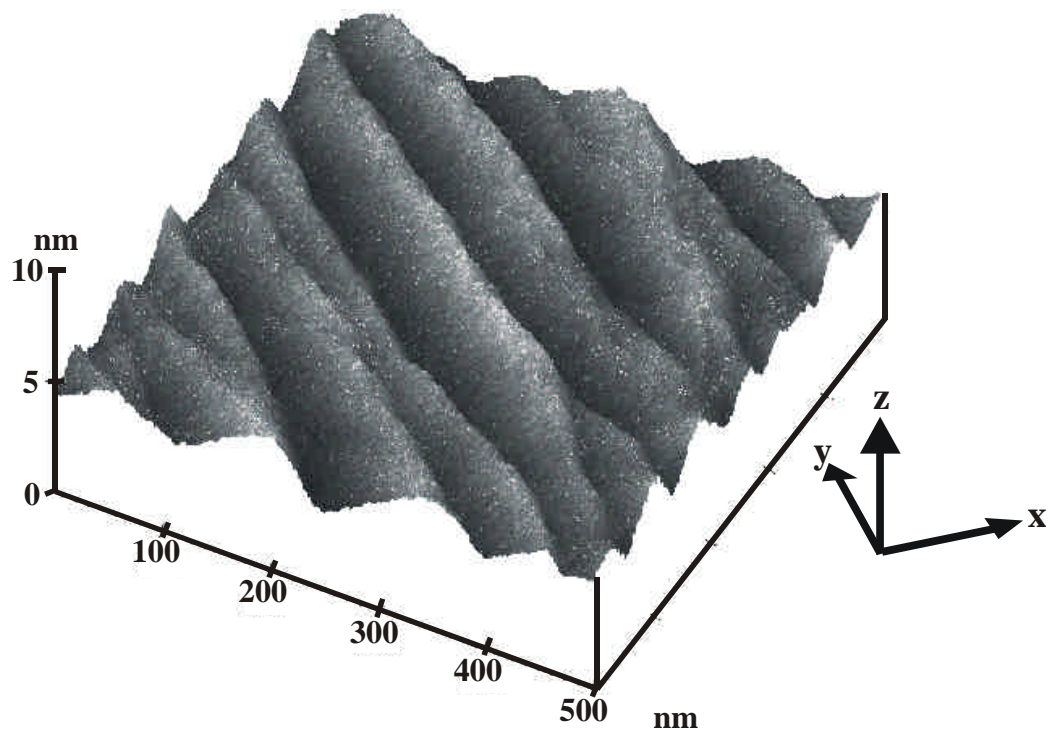


Abbildung 4.27: Dreidimensionale Darstellung einer AFM-Aufnahme von Makrostufen. Auf das dargestellte Koordinatensystem wird im Text Bezug genommen. Die Koordinatenrichtungen x , y und z entsprechen im Kristall $[010]$, $[001]$ und $[100]$. Der Bildausschnitt ist wie für alle dargestellten AFM-Bilder parallel zu den Spaltkanten, also $\{110\}$ -Ebenen gewählt. Man vergleiche dazu die Skizze in Abbildung 2.6.

wobei z_i der Höhenwert des i -ten Bildpunktes, \bar{z} der Mittelwert und N die Anzahl der Bildpunkte ist.

Geht man nun von einer völlig regelmäßigen „Waschbrett“-Struktur mit parallel verlaufenden Makrostufen der gleichen Höhe H aus, so ergibt sich ein sehr einfacher Zusammenhang zwischen H und der RMS-Rauigkeit. Dazu legt man ein Koordinatensystem so, dass die z -Achse senkrecht zur Schichtebene steht und die x -Achse senkrecht zu den Stufenkanten zeigt, wie dies in Abbildung 4.27 skizziert ist. Dann gilt in x -Richtung längs einer Makrostufe der Basislänge L für die Höhenwerte: $z = \frac{H}{L} \cdot x$, wobei der Koordinatenursprung hier in den tiefsten Punkt der Makrostufe gelegt ist. Der Mittelwert ist dann $\bar{z} = \frac{H}{2}$. Man erhält also, wenn man dies in die eindimensionale kontinuierliche Definition der Standardabweichung (=RMS) einsetzt, zunächst für eine Stufe in der xz -Ebene

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{1}{L} \cdot \left(\int_0^L \left(\frac{H}{L} \cdot x - \frac{H}{2} \right)^2 dx \right)} = \sqrt{\frac{H^2}{12}} \approx \frac{1}{3,46} \cdot H. \quad (4.2)$$

Geht man nun zu einer regelmäßigen Sägezahn-Struktur in x -Richtung mit Amplitude H und Periode L über, so ändert sich der RMS-Wert nicht. Ebenso ist eine Erweiterung auf die dritte Dimension y bei der idealisierten Struktur ohne Folgen für die RMS-Rauigkeit, denn die Höhen sind ja längs der y -Achse jeweils konstant. Obige Proportionalität bleibt also auch in dreidimensionaler Darstellung erhalten.

Wir definieren also nun bei AFM-Messungen von makrogestuften Oberflächen (oder inneren Grenzflächen) die *mittlere Makrostufenhöhe* \bar{H} über die gemessene RMS-Rauigkeit der Aufnahme als

$$\bar{H} := 3,46 \cdot \text{RMS}. \quad (4.3)$$

Die Angabe von RMS-Rauigkeit oder \bar{H} bietet somit durch Berücksichtigung *aller* Bildpunkte eine weit bessere Statistik als die in Veröffentlichungen oft praktizierte Mittelwertbildung von gemessenen Einzelstufenhöhen (etwa in [18, 44]). Das hier praktizierte Vorgehen ist auch deshalb gerechtfertigt, weil die real sich ausbildende Struktur von makrogestuften Ober- oder Grenzflächen sehr regelmäßig ist (vgl. Abb. 4.28).

Zeitlicher Verlauf

Zunächst soll nun die Morphologie von inneren GaAs→AlAs-Grenzflächen in Abhängigkeit von der Wachstumsunterbrechungszeit an dieser Grenzfläche untersucht werden. Dazu wurden bei 625°C (AlGa)As/GaAs MQWs wie in Abbildung 4.25a mit 75nm dicken (AlGa)As- und 10nm dicken GaAs-Schichten abgeschieden. Die erste Grenzfläche wurde jeweils kontinuierlich abgeschieden (Unterbrechungszeit $t_1=0$) und die Wachstumsunterbrechung t_2 an der zweiten Grenzfläche von Schicht zu Schicht variiert. Auch „einfache Grenzflächen-Strukturen“ aus Abbildung 4.25b wurden bei 625°C gewachsen. Die inneren GaAs→AlAs-Grenzflächen wurden so dann freigeätzt und im AFM charakterisiert.

Die Morphologie der GaAs→AlAs-Grenzflächen bei Wachstumsunterbrechungen von 0, 2, 5, 10, 20, 40, 120 und 600 Sekunden ist in Abbildung 4.28 dargestellt. Alle Aufnahmen von 0 bis 120 Sekunden Wachstumsunterbrechung stammen von den beschriebenen MQW-Proben, die Grenzfläche mit 600 Sekunden Unterbrechungszeit von einer „einfachen Struktur“ nach Abbildung 4.25b. Man beobachtet eine deutliche Aufrauung der Grenzflächen durch Ausbildung von Makrostufen. Dabei ist die ohne Unterbrechung abgeschiedene Grenzfläche im Wesentlichen glatt, die Richtung der Fehlorientierung kaum zu erkennen. Es handelt sich aber hier wohl um Mono- oder Doppellagenstufen, die bei der vorgegebenen Substratfehlorientierung von 2° einen Abstand von nur 7 bzw. 14nm haben und also im AFM kaum zu

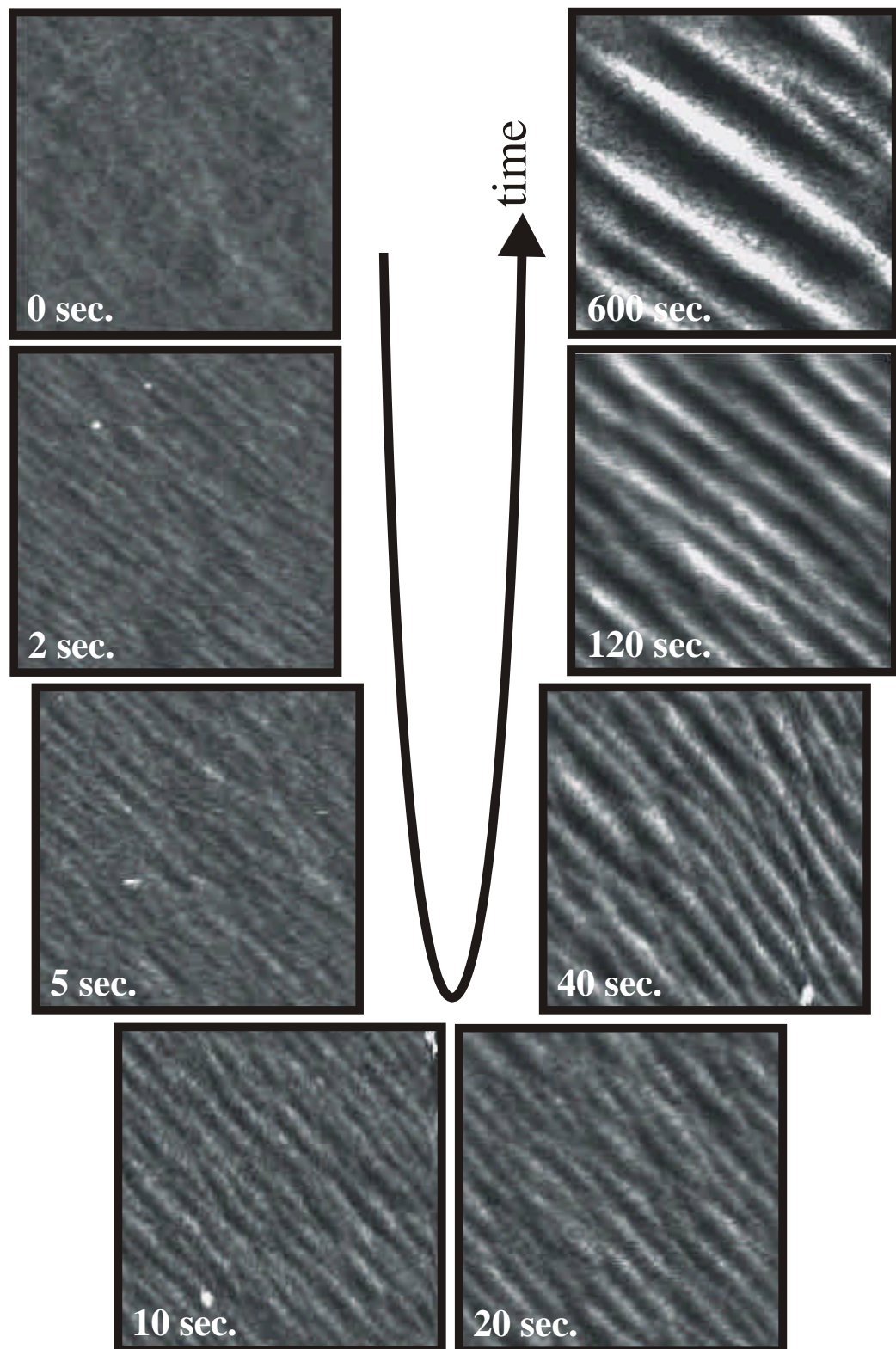


Abbildung 4.28: Aufrauung der vizinalen GaAs→AlAs-Grenzfläche in Wachstumsunterbrechungen bei 625°C. Für alle Aufnahmen ist die Bildgröße 500×500nm und die z-Skala 1,5nm.

detektieren sind. Schon nach zwei Sekunden ist eine deutliche Aufrauung festzustellen, die mit steigender Unterbrechungszeit immer weiter fortschreitet und auch nach 120 Sekunden noch nicht zum Stillstand gekommen ist.

In dieser Formulierung steckt schon die intuitive Annahme, dass hier eigentlich ein kontinuierlicher Prozess betrachtet wird, also die eine Grenzfläche gewissermaßen aus der vorigen hervorgeht. Dies hat seine Berechtigung, denn ein *Überwachsen* mit einem anderen Material ist ja nichts anderes als ein *Einfrieren* der momentanen Morphologie der Wachstums Oberfläche. Interdiffusion der Materialien nach erfolgter Abscheidung spielt bei üblichen Wachstumstemperaturen keinerlei Rolle [145]. Das heißt, die nach 120 Sekunden überwachsene GaAs-Oberfläche (die damit zur inneren Grenzfläche wird) hat tatsächlich 80 Sekunden vorher noch so ausgesehen wie die nach 40 Sekunden überwachsene. Dies impliziert, dass der Überwachsprozess selbst keinen entscheidenden Einfluss auf die Struktur der Grenzfläche hat. In den Aufnahmen von Abbildung 4.28 wird aber gerade deutlich, welche gravierenden Veränderungen der Grenzflächenmorphologie unterschiedliche Unterbrechungszeiten bewirken, die ja den eigentlichen Überwachsprozess nicht beeinflussen. Zieht man die Wachstumsgeschwindigkeit des AlAs von etwa 1,5 Monolagen pro Sekunde und auch effektive Schaltzeiten der Gase in Betracht, so kann man die „Zeitauflösung“ beim Einfrieren der Wachstums Oberfläche mit etwa einer Sekunde nach oben abschätzen. Man betrachtet in diesen Aufnahmen also die *zeitliche Entwicklung der dreidimensionalen Morphologie von TBAs-stabilisierten GaAs-Oberflächen bei Wachstumstemperatur*. Dies kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine andere Methode leisten.

Es ist also festzuhalten, dass unter den gewählten Wachstumsbedingungen GaAs während des Wachstums eine sehr glatte Morphologie besitzt²⁷ und eine Makrostufenbildung ausschließlich in Wachstumsunterbrechungen stattfindet. Wichtig ist hier auch die Bemerkung, dass dieses „Wachstum“ von Makrostufen ja kein Wachstum im eigentlichen Sinne ist. Während der Wachstumsunterbrechungen wird ja kein zusätzliches Material zugeführt, sondern es findet eine bloße *Umlagerung* vorhandenen Materials (durch Oberflächendiffusion) statt.

Wie aus anderen Wachstumsexperimenten bei 625°C hervorgeht, hat auch eine Absenkung der GaAs-Wachstumsgeschwindigkeit auf ein Viertel des ursprünglichen Wertes (bei Beibehaltung des V/III-Verhältnisses) oder eine Reduzierung des V/III-Verhältnisses auf ein Fünftel bei Beibehaltung der Wachstumsgeschwindigkeit keine Makrostufenbildung *während* des Schichtwachstums zur Folge. Im nächsten Unterkapitel werden auch bei tieferen Temperaturen abgeschiedene Proben betrachtet. Hier zeigt sich, dass bei 525°C keine Makrostufenbildung, weder während des Wachstums, noch während Wachstumsunterbrechungen stattfindet, egal ob bei einem V/III-Verhältnis von 20 oder 4. Doch nun zurück zu den „Standardschichten“ mit $T_{\text{growth}}=625^\circ\text{C}$, $V/\text{III}=20$ und $v_{\text{GaAs}}=1,1\mu\text{m/h}$.

Es bleibt noch nachzutragen, dass auch die GaAs-Oberfläche einer unter diesen Bedingungen gewachsenen Probe ohne AlAs/GaAs-Deckschicht Makrostufen aufweist.²⁸ Diese entstehen während des Abkühlvorganges, denn dieser ist ja auch eine Wachstumsunterbrechung – allerdings unter gleichzeitiger Absenkung der Temperatur. *Die Oberflächenmorphologie lässt hier also keinerlei Rückschlüsse auf die Struktur innerer Grenzflächen oder den Wachstumsmodus zu.*

Die RMS-Rauigkeiten bzw. mittleren Makrostufenhöhen der in Abbildung 4.28 dargestellten inneren Grenzflächen sind nun in Abbildung 4.29 gegen die Wachstumsunterbrechungszeiten t_2 aufgetragen. Der in den AFM-Aufnahmen sichtbare Trend der kontinuierlichen Aufrauung der Wachstums Oberfläche (=innere Grenzflä-

²⁷Man vergleiche die Struktur der kontinuierlich gewachsenen Grenzfläche (Abb. 4.28, „0sec.“). Innerhalb der diskutierten Zeitauflösung von einer Sekunde sollte diese Morphologie der der wachsenden GaAs-Schicht entsprechen.

²⁸Dies gilt auch für alle hier betrachteten Proben vor Entfernung der AlAs- und GaAs-Schichten.

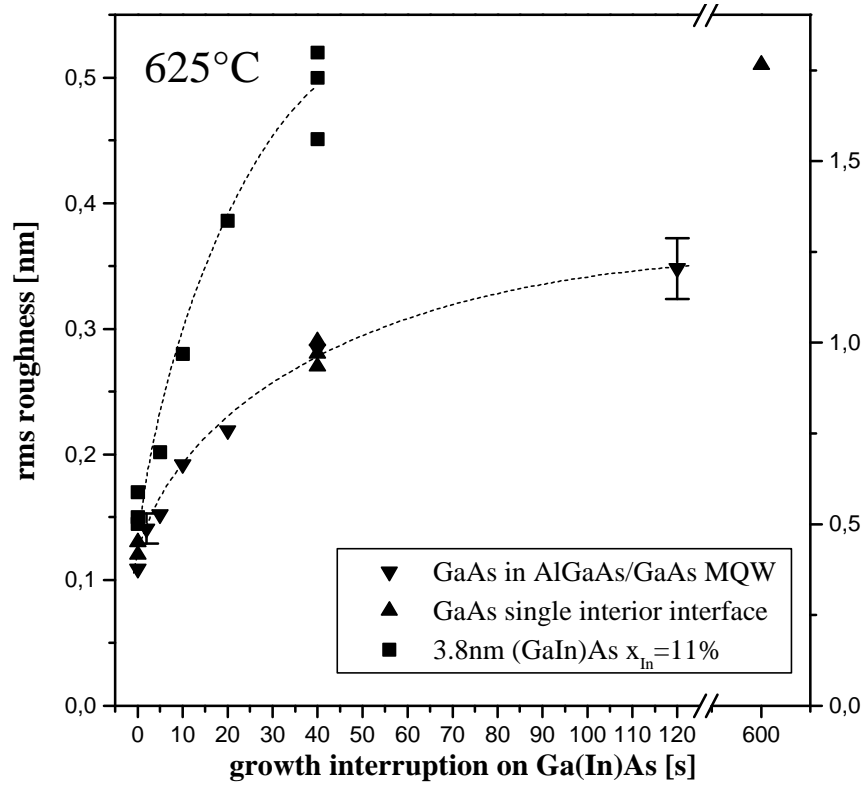


Abbildung 4.29: Zeitliche Entwicklung der RMS-Rauigkeit (oder der mittleren Makrostufen-Höhe) bei 625°C für GaAs und für 3,8nm dicke (GaIn)As-Schichten mit $x_{In}=11\%$. Die zugehörigen AFM-Aufnahmen sind für GaAs in Abb. 4.28 dargestellt. Die Fehlerbalken bei 2 und 120 Sekunden ergeben sich aus wiederholten AFM-Messungen dieser Grenzflächen.

che, s.o.) bestätigt sich in dieser Darstellung. Ein wichtiges Detail findet sich bei $t_2=0$ und $t_2=40$ Sekunden. Hier befinden sich drei bzw. vier Datenpunkte für GaAs: einer stammt jeweils von den auch in 4.28 dargestellten (AlGa)As/GaAs MQWs, die zwei bzw. drei anderen von „einfachen Grenzflächen-Strukturen“ (Abb. 4.25b). Diese Werte sind innerhalb der durch Mehrfachmessungen auf identischen Grenzflächen bestimmten Messunsicherheit identisch. Die Unterlage, d.h. der Schichtaufbau unter der betrachteten GaAs-Grenzfläche spielt also in diesem Fall keine Rolle. Es ist also legitim, hier ganz allgemein von „bei diesen Wachstumsbedingungen erzeugten GaAs-Grenzflächen“ zu sprechen. Auch die gleichwertige Behandlung des 600-Sekunden Wertes, der ja von einer „einfachen Grenzflächen-Struktur“ stammt, insbesondere in der Diskussion der nächsten Abbildung 4.30, ist also gerechtfertigt. Des Weiteren ist zu erwähnen, dass die oben diskutierten übereinstimmenden Datenpunkte von jeweils drei bzw. vier *verschiedenen*, in unabhängigen Epitaxie-runs hergestellten Proben stammen, was die Reproduzierbarkeit der Methode wie der Epitaxie-Anlage verdeutlicht.

Es sei hier nochmals auf die vergleichbare, nicht mit AlAs überwachsene GaAs-Oberfläche zurückgekommen. Diese weist eine RMS-Rauigkeit von 0,39nm auf. Bei den Proben bis zu einer Unterbrechungszeit von 120 Sekunden hätte man dies naiv für eine Art asymptotischen Grenzwert für die Rauigkeit halten können. Die Grenzfläche mit 600 Sekunden Wachstumsunterbrechung mit einer RMS-Rauigkeit

von über 0,5nm macht aber deutlich, dass die Rauigkeit der Oberfläche ein Resultat des für die jeweilige Epitaxieanlage charakteristischen Abkühlvorganges, also einer Wachstumsunterbrechung bei fallender Temperatur ist, aber nichts über die Struktur innerer Grenzflächen aussagt.

Zusätzlich sind in Abbildung 4.29 auch die Werte für (GaIn)As→AlAs-Grenzflächen von bei 625°C abgeschiedenen Strukturen nach Abbildung 4.26a aufgeführt, wobei die (GaIn)As-Schichtdicke 3,8nm und der Indiumgehalt $x=11\%$ beträgt. Auch hier wurde die erste Grenzfläche kontinuierlich gewachsen, d.h. $t_1=0$. Da keine AFM-Aufnahme explizit dargestellt ist, sollte erwähnt werden, dass sich auch hier Makrostufen bilden. Ihre Morphologie ist von der der GaAs-Makrostufen nicht zu unterscheiden. Man sieht wie für die GaAs-Grenzflächen eine Aufrauung der Grenzfläche mit zunehmender Unterbrechungszeit, allerdings geschieht dies, wie in Abbildung 4.29 deutlich wird, bei (GaIn)As viel schneller als bei GaAs. Auch hier ist aber die kontinuierlich gewachsene Grenzfläche im Wesentlichen glatt (wenn auch die RMS-Werte gegenüber GaAs leicht erhöht sind), so dass die Ausbildung der Makrostufen ausschließlich während der Wachstumsunterbrechung und nicht schon während der Deposition der Schicht erfolgt.

Die Frage nach der Ursache für die unterschiedliche Dynamik eindeutig zu beantworten, setzt ein mikroskopisches Verständnis der Triebkräfte für die Ausbildung von Makrostufen voraus, wie es in dieser umfassenden Form momentan nicht vorhanden ist. Dies liegt aber zu einem guten Teil an dem bisher nur äußerst spärlich vorhandenen verwertbaren Datenmaterial. So soll die vorliegende Arbeit vor allem den Beitrag leisten, dieses Material zu liefern und die Ergebnisse mit bestehenden Modellen und Vorstellungen zu vergleichen.²⁹

Als Triebfeder für die stärkere Aufrauung von (GaIn)As- im Gegensatz zu GaAs-Wachstumsflächen kommt natürlich vor allem die Verspannung der Schicht gegen das Substrat, aber auch möglicherweise unterschiedliche Oberflächendiffusivitäten und -rekonstruktionen in Frage. Auf den Einfluss der Verspannung soll weiter unten noch eingegangen werden.

In bestehenden Modellen für die Aufrauung von Oberflächen (s. Kap. 2.2) oder die Ausbildung von Makrostufen spielt für die typischen Längenskalen l oft der Zusammenhang

$$l = A \cdot t^\gamma \quad (4.4)$$

eine Rolle, wobei A ein systemtypischer fester Parameter und t die Zeit ist. Obwohl alle diese Modelle nur bedingt auf die hier beobachtete Makrostufenbildung passen (meist wird nur eine *isolierte* Makrostufe oder Facette betrachtet [55,57,58], die in den vorliegenden Experimenten nie beobachtet wird), so motiviert dies doch eine doppelt-logarithmische Auftragung³⁰ von Rauigkeit gegen Wachstumsunterbrechungszeit, wie sie in Abbildung 4.30 durchgeführt wurde. Es zeigt sich, dass in dieser Auftragung tatsächlich eine lineare Funktion die Datenpunkte für beide betrachteten Systeme sehr gut beschreibt. Das bedeutet, dass obiger Zusammenhang mit $l=\text{RMS}=\frac{\overline{H}}{3,46}$ und $t=t_2$ für beide Systeme gegeben ist.

Wird bei GaAs der Punkt für eine Wachstumsunterbrechung von zwei Sekunden ausgeklammert, so lässt sich über zwei Dekaden Unterbrechungszeit (5..600sec.) eine exzellente Ausgleichsgerade (kleinste Abweichungsquadrante) mit dem y-Achsenabschnitt $b=-0,968\pm 0,020$ und der Steigung $m=0,250\pm 0,012$ finden. Das Ausklammern des 2-Sekunden Punktes ist legitim, denn die diskutierte Zeitauflösung der Methode beim „Einfrieren“ der Wachstumsflächen von etwa einer Sekunde wirkt sich in dieser Auftragung als sehr große Unsicherheit aus. Zum anderen versagen

²⁹ Ein kurzer Abriss über bestehende Theorien wurde in Kapitel 2.2 gegeben.

³⁰ Aus obiger Gleichung folgt: $\log l = \log A + \gamma \cdot \log t$, d.h. ein linearer Zusammenhang zwischen $\log l$ und $\log t$. In doppelt-logarithmischer Auftragung ergibt sich also die Steigung γ und ein y-Achsenabschnitt (also der $\log l$ -Wert bei $\log t=0$) von $\log A$.

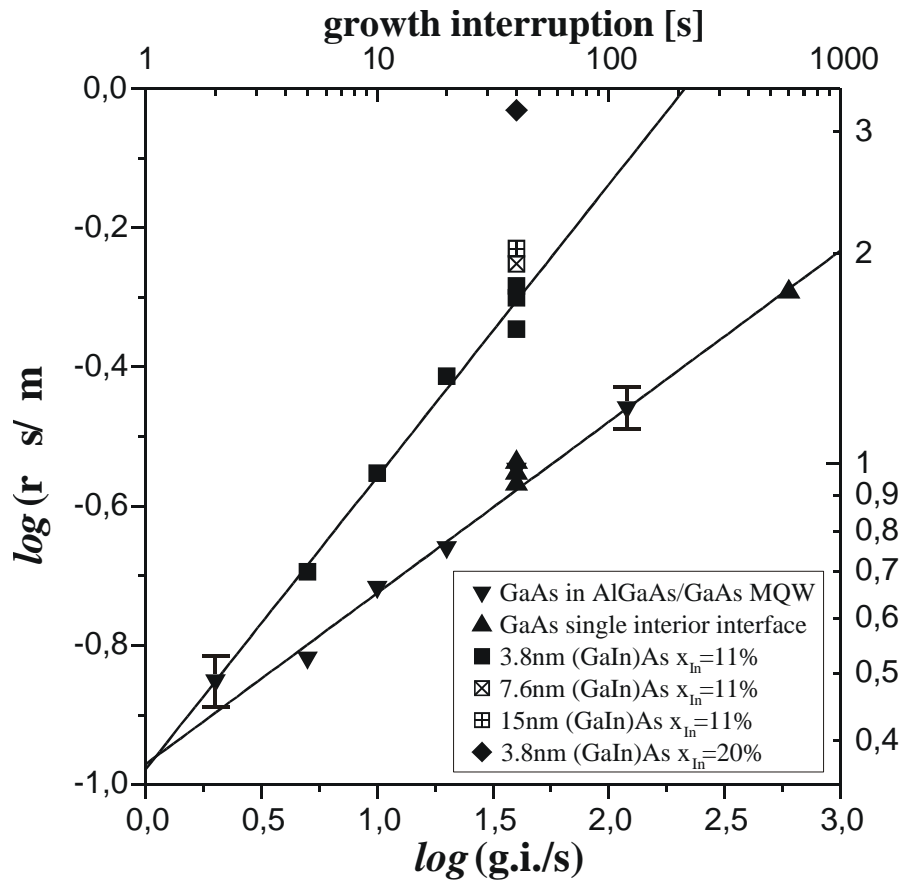


Abbildung 4.30: Doppelt-logarithmische Darstellung der RMS-Rauigkeit makrogestufter Grenzflächen gegen die Wachstumsunterbrechungszeit. Die dazugehörigen Strukturen sind angegeben. Die eingetragenen Geraden sind *fit*-Kurven an die Datenpunkte.

die (kontinuierlichen) Modelle und Theorien im Limes $t \rightarrow 0$, denn ein realer vizi-naler Kristall liefert natürlich keine Grenzfläche mit $\text{RMS}=0$ für $t_2=0$. Eine rein Monolagen-gestufte Oberfläche mit $H=0,28\text{nm}$ liefert ja schon $\text{RMS}=\frac{H}{3,46}=0,08\text{nm}$.

Die Steigung m ist gleich dem Exponent γ im ursprünglichen Zusammenhang in Gleichung 4.4.³⁰ Der hier experimentell ermittelte Exponent von fast exakt $\frac{1}{4}$ findet sich in einer Reihe von Theorien wieder [55, 57, 58, 61], wobei hier nochmals betont werden muss, dass sich die ersten drei Theorien mit (hier nicht beobachteten) isolierten Makrostufen und letztere mit einer verspannten Heteroepitaxieschicht befassen. Für letzteren Fall wird hier aber ein anderer Exponent bestimmt:

Für die 3,8nm dicken 11%-igen (GaIn)As-Schichten findet man über eine Dekade Wachstumsunterbrechungszeit (5 bis 40 Sekunden) eine Ausgleichsgerade mit den Parametern $b=-0,978\pm0,040$ und $m=0,420\pm0,030$. Der Exponent γ ist hier also viel größer. Irritierend ist aber, dass die Achsenabschnitte, also die Vorfaktoren A in der ursprünglichen mathematischen Formulierung Gl.4.4, für die beiden Systeme fast identisch sind. Da zum gegenwärtigen Zeitpunkt kein Modell vorliegt, das die vorliegenden Systeme in befriedigender Art und Weise beschreibt, kann auch nicht beurteilt werden, ob diese Übereinstimmung eventuell zufällig zustandekommt oder vielleicht ein Charakteristikum der Abscheidungstemperatur ist. Noch umfangreicheres Datenmaterial wäre hier sehr hilfreich.

Im Diagramm 4.30 sind zusätzlich noch die RMS-Werte für weitere (GaIn)As-Proben eingetragen. Hier wurde zum einen die Dicke der (GaIn)As-Schicht bei einem gleichbleibenden Indiumgehalt von 11% verändert, und zwar auf 7,6nm und 15nm. Zum anderen wurde auch eine Probe gewachsen, bei der die (GaIn)As-Schichtdicke auf 3,8nm, der Indiumgehalt aber auf 20% eingestellt war³¹. Die Unterbrechungszeit t_2 betrug bei allen Proben 40 Sekunden.

Während eine veränderte Dicke nur eine recht geringe Auswirkung auf die RMS-Rauigkeit hat, bewirkt ein erhöhter Indiumgehalt einen dramatischen Anstieg der Makrostufenhöhe. Dies kann nun die Frage beantworten, ob die *Verspannung* oder die *integrierte* Verspannung die entscheidende Rolle bei der Ausbildung von Makrostufen spielt. Die *Verspannung* ist definiert als

$$\varepsilon^{\parallel} = \frac{(a_S - a_L)}{a_L} \quad (4.5)$$

wobei a_S und a_L die relaxierten Gitterkonstanten von Substrat bzw. Epitaxieschicht bezeichnen. Ihr Betrag wächst also für (GaIn)As bei Annahme der Vegard'schen Regel [146] in etwa linear mit dem Indiumgehalt an. Die *integrierte* Verspannung ist definiert als

$$\varepsilon^{\parallel} \cdot d \quad (4.6)$$

wobei d die Schichtdicke bezeichnet. Sie steigt linear mit der Schichtdicke an und ist z.B. in Epitaxieschichten für die Bildung von Versetzungen entscheidend [124]. Man sieht nun aber sofort, dass auf die Ausbildung von Makrostufen die *Verspannung* einen viel entscheidenderen Einfluss hat als die *integrierte* Verspannung:

Die Schicht mit 20% Indiumgehalt hat eine RMS-Rauigkeit, die um 60% bis 80% über der der Schichten mit 11% Indiumanteil und Dicken zwischen 3,8 und 15nm liegt. Das heißt, sie besitzt z.B. die *halbe integrierte* Verspannung der 15nm dicken Schicht (oder die in etwa *gleiche integrierte* Verspannung wie die 7.6nm-Schicht), hat aber eine *sehr viel größere* Rauigkeit als diese. Allerdings besitzt sie ungefähr die doppelte *Verspannung*, die also den entscheidenden Einfluss ausmacht. Eine Variation der Schichtdicke bei konstanter Verspannung, also gleichem Indiumgehalt (von 11%), hat dagegen nur einen geringen Effekt auf die Makrostufenhöhe. Eine

³¹Es handelt sich hierbei um einen nominellen Wert, der unter Annahme unabhängiger Wachstumsgeschwindigkeiten von GaAs und InAs berechnet wurde.

Veränderung der Schichtdicke und also der integrierten Verspannung um Faktor vier bewirkt nur eine Erhöhung der RMS-Rauigkeit um 20%.

Das heißt aber auch, dass im Wesentlichen die (verspannte) Oberfläche und nicht das (verspannte) Volumen die Ausbildung von Makrostufen beschleunigt. Dies deckt sich mit der Theorie von Tersoff [61]. Der Einfluss einer möglicherweise erhöhten Diffusivität auf der Schicht mit erhöhtem Indiumanteil dürfte dabei von untergeordneter Bedeutung sein.

Temperatur-Verlauf

Es soll nun der Einfluss der Wachstumstemperatur auf die Ausbildung von Makrostufen untersucht werden. Dazu wurden Proben ausgewählt, die alle mit einer Wachstumsgeschwindigkeit für GaAs von etwa $1,1\mu\text{m/h}$, einem V/III-Verhältnis von 20 und einer Wachstumsunterbrechungszeit t_2 von 40 Sekunden abgeschieden wurden ($t_1=0$). Die RMS-Rauigkeiten für innere GaAs- und 11%-ige (GaIn)As-Grenzflächen sind in Abbildung 4.31 in Abhängigkeit von deren Wachstumstemperaturen dargestellt. Bei allen (GaIn)As- und den zwischen 525°C und 575°C abgeschiedenen GaAs-Grenzflächen handelt es sich um (GaIn)As-Strukturen aus Abbildung 4.26a bzw. b. Die GaAs-Werte für 625°C und 675°C stammen von „einfachen Grenzflächenstrukturen“ (vgl. Abb. 4.25b). Ob die Makrostufenbildung nun ausschließlich während der Wachstumsunterbrechung oder eventuell schon während des Wachstums erfolgt, lässt sich nur für die GaAs- und (GaIn)As-Schichten bei 625°C eindeutig beantworten, denn hier liegen auch Daten für kontinuierlich gewachsene Schichten vor (vgl. Abb. 4.29), die ersteren Fall bestätigen. Da aber bei allen anderen Temperaturen die Makrostufen nach 40 Sekunden Unterbrechungszeit kleiner sind und die Rauigkeiten für 525°C und 675°C sich nur wenig vom $t_2=0$ -Wert für GaAs bei 625°C von $0,12\text{nm}$ unterscheiden, liegt die Vermutung nahe, dass auch bei allen anderen Proben eine Aufräumung während des Wachstums keine Rolle spielt.

Doch zurück zu Abbildung 4.31. Für (GaIn)As liegen Daten für 525°C , 550°C und 625°C vor, die einen sehr starken Anstieg der Rauigkeit der für 40 Sekunden wachstumsunterbrochenen Grenzflächen mit steigender Temperatur belegen, wobei die bei 525°C gewachsene Schicht keine Makrostufen aufweist. Auch bei GaAs sieht man zunächst einen, wenn auch im Vergleich zu (GaIn)As weniger steilen Anstieg. Die RMS-Rauigkeit steigt aber von 575°C auf 625°C nicht weiter an, um dann zu höheren Temperaturen wieder deutlich abzufallen. Die GaAs-Grenzfläche bei 675°C hat in etwa dieselbe geringe RMS-Rauigkeit wie die bei 525°C gewachsene Grenzfläche.

Wie lassen sich diese Charakteristika verstehen und welche Faktoren können dabei eine Rolle spielen?

Ein Anstieg der Makrostufenhöhe mit steigender Temperatur kann mit einer zunehmenden Oberflächendiffusivität zusammenhängen, für die eine thermische Aktivierung $D \sim \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$ angenommen werden kann. Dies wäre ein rein kinetischer Effekt. Dass die Kinetik in diesem System eine entscheidende Rolle spielen kann, sieht man etwa am Zeitverlauf der Aufräumung für GaAs bei 625°C in Abbildung 4.29 oder 4.30: auch nach 600 Sekunden (oder zumindest wesentlich mehr als 120 Sekunden) ist das System noch nicht in einem Gleichgewichtszustand angelangt, der ja auch in dem verwendeten mathematischen Modell gar nicht vorkommt.³² Geht man aber davon aus, dass der wesentliche Einfluss für die schnellere Dynamik von (GaIn)As in der Verspannung und nicht in einer veränderten Oberflächendiffusivität begründet ist, so ist dies natürlich kein kinetischer, sondern ein energetischer,

³² Auch ist die Unterdrückung der Makrostufenbildung während des eigentlichen Wachstums letztendlich ein kinetischer Effekt.

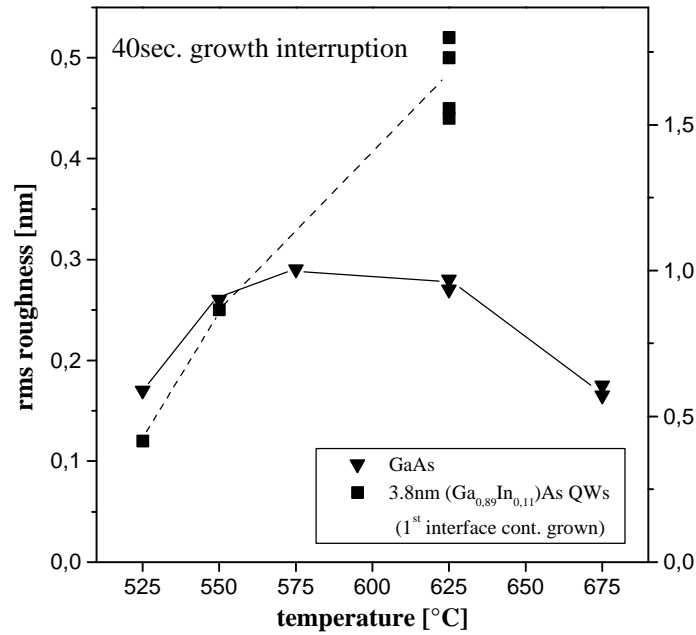


Abbildung 4.31: Temperaturabhängigkeit der RMS-Rauigkeit (und mittleren Makrostufenhöhe) von inneren GaAs- und (GaIn)As-Grenzflächen bei 40 Sekunden Wachstumsunterbrechung. Die Werte für GaAs stammen für 625°C und 675°C von „einfachen Grenzflächenstrukturen“ (vgl. Abb. 4.25b) und für 525°C bis 575°C von (GaIn)As-Strukturen (vgl. Abb. 4.26b).

also thermodynamischer Effekt. Das verspannte System kann durch Ausbildung von Makrostufen seine freie Enthalpie entscheidender vermindern als das unverspannte. Bei GaAs-Grenzflächen, die bei 675°C abgeschieden sind, könnte diese thermodynamische Triebkraft nun stark herabgesetzt sein, etwa durch den Anstieg des Entropieterms. Hier könnte auch eine veränderte (Arsen-ärmere) Oberflächenrekonstruktion eine Rolle spielen, die die Energie der (rekonstruierten Makrostufen-) Oberfläche beeinflusst. Die Rekonstruktion kann natürlich wiederum die Oberflächendiffusivität beeinflussen, die aber trotzdem wesentlich höher als bei 525°C sein sollte.

Nach dieser genauen Analyse der Dynamik und Temperaturabhängigkeit der Makrostufenbildung soll nun die Auswirkung der Makrostufenbildung auf die optischen Eigenschaften untersucht werden.

4.3.2. Korrelation optischer und struktureller Eigenschaften

Die Rauigkeit von Grenzflächen wird sehr oft zur Modellierung von optischen oder elektronischen Eigenschaften von Proben herangezogen, ohne dass Daten über die Grenzflächenmorphologie vorlägen. So sind zwar qualitative Vergleiche etwa zwischen Proben, die bei unterschiedlichen Wachstumsbedingungen hergestellt wurden, möglich. Für ein detaillierteres Verständnis des Wachstumsprozesses fehlt dann aber die konkrete Strukturinformation. Denn die Diskussion, wie aus optischen Spektren Rückschlüsse auf die Grenzflächenstruktur gezogen werden können, ist fast so alt wie die Erkenntnis dieses Zusammenhanges [2–4]. Da nun die neuartige Ätz-Methode einen *direkten* Zugriff auf die Morphologie innerer Grenzflächen erlaubt, macht dies auch eine *direkte* Korrelation dieser Morphologie und den optischen Eigenschaften

der Probe möglich.

Wie schon erwähnt, muss hier aufgrund der unbefriedigenden Materialqualität von per MOVPE hergestelltem AlAs die optische und die strukturelle Untersuchung an unterschiedlichen Quantentöpfen bzw. Grenzflächen geschehen – aus eben diesem Grunde sind die hier optisch untersuchten Materialsysteme auch technologisch von weit größerer Bedeutung. Man kann aber davon ausgehen, dass die Wahl des zum Überwachsen verwendeten Materials auf den hier betrachteten Skalen keinen Einfluss auf die Struktur der sich bildenden inneren Grenzfläche hat und also die Morphologie von (GaIn)As→GaAs- bzw. GaAs→(AlGa)As-Grenzflächen und von (GaIn)As→AlAs- bzw. GaAs→AlAs-Grenzflächen identisch ist. Denn im Folgenden sollen Wachstumsunterbrechungen auf vizinalen Substraten und also Makrostufen betrachtet werden. Innerhalb der Zeit, die das Abdecken dieser Strukturen mit dem einen oder dem anderen Material dauert (mit in allen Fällen über einer Monolage pro Sekunde), kann sich die Morphologie dieser Makrostufen (die ja eine recht langsame Dynamik zeigen) praktisch nicht ändern.

Es besteht natürlich sowohl für den (GaIn)As/GaAs- als auch für den (AlGa)As/GaAs-Quantentopf mit seinen ternär/binären Grenzflächen das prinzipielle Problem, dass eine Festlegung der physikalischen Grenzfläche aufgrund der in beiden Materialien enthaltenen III-er Komponente Gallium nicht eindeutig ist [110]. Dies ist aber hier nicht von Bedeutung, denn die im Experiment betrachteten lateralen Skalen sind weit größer als die Skala der Legierungsunordnung im ternären Material. Im Übrigen gibt es diese Unsicherheit an der freigelegten Grenzfläche nicht, da die Materialien keine gemeinsame III-er Komponente aufweisen.

(AlGa)As/GaAs Quantentöpfe

In diesem Abschnitt werden die optischen Eigenschaften von auf vizinalen Substraten abgeschiedenen (AlGa)As/GaAs MQWs betrachtet und mit den Morphologien ihrer inneren Grenzflächen korreliert. Der Aufbau dieser Strukturen ist in Abbildung 4.25a gezeigt, die Abscheidebedingungen wurden bereits in Abschnitt 4.3 behandelt. Es wurden vier verschiedene Typen von MQWs abgeschieden. Zum einen wurden MQWs mit 75nm dicken Barrieren und 5nm bzw. 10nm dicken GaAs-Töpfen abgeschieden. Da die (AlGa)As-Barrieren unter diesen Abscheidungsbedingungen eine p-Dotierung von etwa $4 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$ aufweisen [147], wurden auch Strukturen mit 10nm Topf- und 7,5nm Barrierendicke bzw. 5nm Topf- und 10nm Barrierendicke realisiert, um die Effekte dieser Modulationsdotierung zu minimieren.³³ Die Barrierendicken sind dabei jeweils so gewählt, dass die elektronische Kopplung von benachbarten Topf-Zuständen vernachlässigt werden kann. Der bei diesen Proben veränderte Parameter ist die Wachstumsunterbrechungszeit an der GaAs→(AlGa)As-Grenzfläche der Quantentöpfe, deren strukturelle Auswirkungen im vorigen Abschnitt ausführlich behandelt wurden. Die erste Grenzfläche ist bei allen Proben kontinuierlich abgeschieden.

Die Auswirkungen der Wachstumsunterbrechung und damit der beobachteten Makrostufenbildung auf die optischen Eigenschaften dieser Quantentöpfe werden in Abbildung 4.32 deutlich. Hier sind die PL- und PLE-Messungen von Proben mit 5nm Topf- und 75nm Barrierenbreite dargestellt. Die PL-Spektren zeigen jeweils einen intensiven und einen viel schwächeren höherenergetische PL-Übergang, der dem letzten Quantentopf mit einseitiger AlAs-Barriere zuzuordnen ist, wie durch Abätzen dieser Schicht nachgewiesen werden konnte. Die zwei *Peaks* in der PLE entsprechen den exzitonischen Übergängen vom ersten quantisierten Elektronenzustand zum ersten quantisierten Schwer- bzw. Leichtloch-Zustand, die in der übli-

³³ Dieser Effekt ist bei den im Kapitel 4.4 behandelten, auf exakt orientiertem Substrat abgeschiedenen Proben mit einer (AlGa)As-Dotierung von $p \approx 2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ natürlich viel gravierender [147].

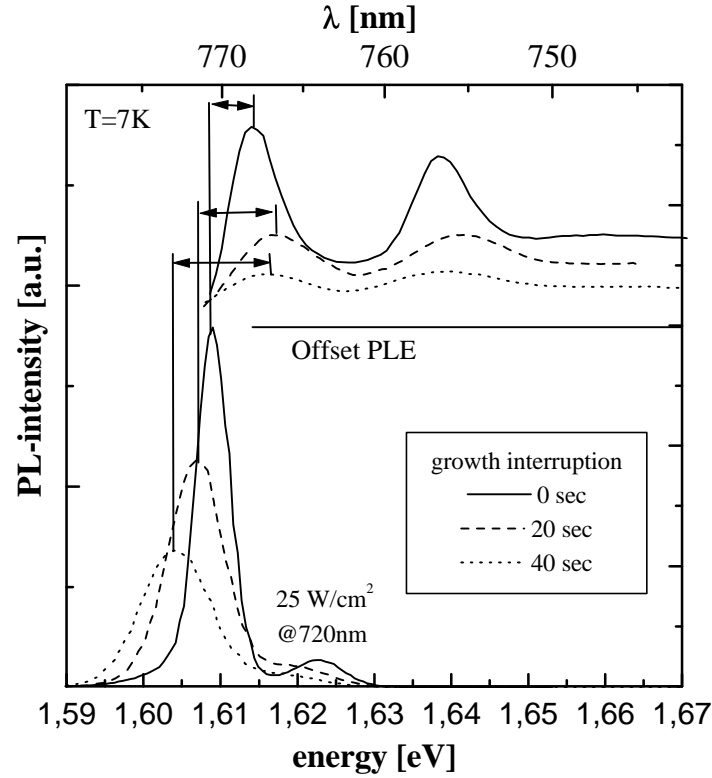


Abbildung 4.32: PL- und PLE Spektren von (AlGa)As/GaAs MQWs auf vizinalen Substraten mit unterschiedlicher Wachstumsunterbrechung an der GaAs→(AlGa)As-Grenzfläche. Mit steigender Wachstumsunterbrechung nehmen die Linienbreiten und der *Stokes-shift* zu. Die Schichtdicken von GaAs und (AlGa)As betragen 5nm bzw. 75nm.

chen Notation mit e_1hh_1 und e_1lh_1 bezeichnet werden.³⁴ Die PL-Linienbreite, die (e_1hh_1 -) PLE-Linienbreite und der *Stokes-shift* der Proben steigen mit zunehmender Unterbrechungszeit an, und zwar im Vergleich der beiden Proben mit $t_2=0\text{sec}$ und $t_2=40\text{sec}$ von 5,4meV auf 10,6meV, von 7,2meV auf 15meV bzw. von 5,3meV auf 11,9meV. Die integrierten Intensitäten der PL-*Peaks* bleiben dabei innerhalb von 15% unverändert, was für eine geringe Bedeutung von nichtstrahlenden Prozessen bei diesen Proben spricht.

Die drei Größen PL-Linienbreite, (e_1hh_1 -) PLE-Linienbreite und *Stokes-shift* sind nun für alle (AlGa)As/GaAs-MQWs in Diagramm 4.33 dargestellt. Dabei ist die Auftragung von PL-Linienbreite und *Stokes-shift* gegen die PLE-Linienbreite gewählt. Diese Auftragung ist durch die Theorie von Yang und Wilkinson [82,83] motiviert, die in einem einfachen Unordnungs-Modell mit Gauß-verteilten elektronischen Zuständen eine Proportionalität von *Stokes-shift* und PLE-Linienbreite gefunden haben, die in dem Diagramm als gepunktete Gerade eingetragen ist (s. Kap. 2.3).

Die Proben mit 10nm Topfbreite wurden mit 0 bis 40 Sekunden Wachstumsunterbrechung abgeschieden. Bei diesen breiten Quantentöpfen ist praktisch kein Einfluss der Wachstumsunterbrechungszeit, sondern nur ein Einfluss der unterschiedlichen Barrierendicken auf die optischen Charakteristika zu erkennen. Bei den 5nm breiten Töpfen hingegen ist ein deutlicher Einfluss der Wachstumsunterbrechung

³⁴ hh =heavy hole und lh =light hole

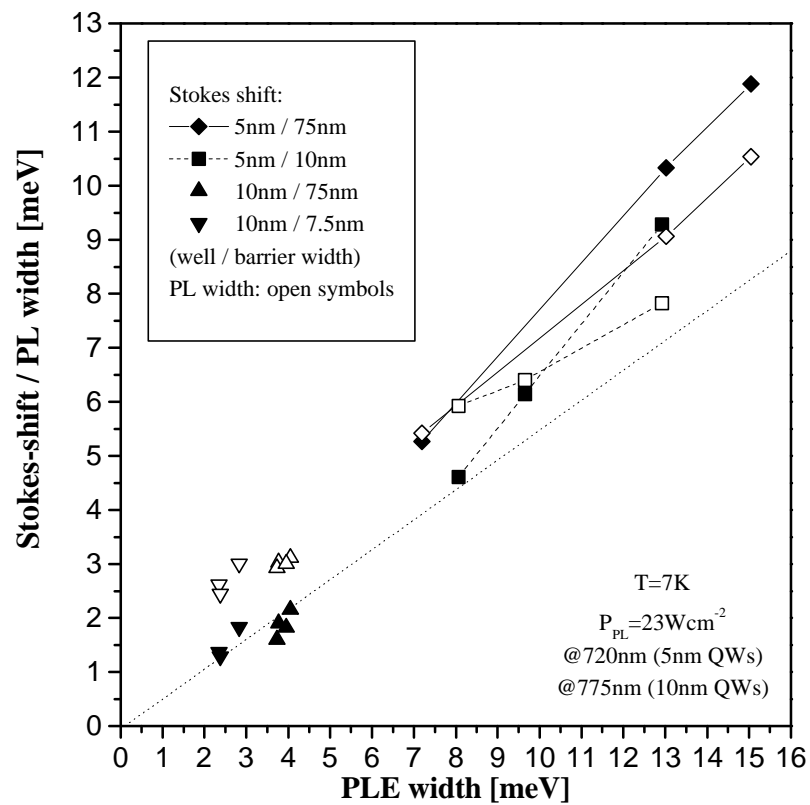


Abbildung 4.33: Optische Parameter der (AlGa)As/GaAs-MQWs (*Stokes-shift*: volle Symbole, PL-Linienbreite: offene Symbole). Die gepunktet eingetragene Gerade entspricht der Theorie von Yang und Wilkinson [82, 83] zum Zusammenhang von PLE-Linienbreite und *Stokes-shift*.

und also der makrogestuften Grenzfläche zu sehen. Sie wurden für 10nm breite Barrieren mit 0, 5 und 20 Sekunden und für 75nm breite Barrieren mit 0, 20 und 40 Sekunden Wachstumsunterbrechungszeit abgeschieden. In beiden Fällen nehmen alle im Diagramm eingetragenen Größen mit den Unterbrechungszeiten zu, d.h. die Abfolge von links nach rechts entspricht der Zunahme der Unterbrechungszeit.

Die Variation der (e_1hh_1 -) Übergangsenergie in Abhängigkeit von der (homogenen) Topfbreite b berechnet man für die betrachteten (AlGa)As/GaAs-Quantentöpfe mit $d=10\text{nm}$ zu $\frac{dE}{db}=5,4\frac{\text{meV}}{\text{nm}}$. Für 5nm breite Quantentöpfe erhält man $\frac{dE}{db}=22\frac{\text{meV}}{\text{nm}}$. Für 40 Sekunden Wachstumsunterbrechung stimmt also das Verhältnis dieser berechneten Größen mit dem Verhältnis der PLE-Breiten von etwa 3:15 für 10 und 5nm Topfbreite ungefähr überein. Macht man also die sehr einfache Annahme, dass die Abhängigkeit $\frac{dE}{db}$ der Quantisierungsenergie von der Topfbreite eines idealen, homogenen Quantentopfes sich auf die PLE-Linienbreite eines Quantentopfes mit rauer Grenzfläche überträgt, so sollte man für die 10nm breiten Töpfe mit glatteren Grenzflächen schmalere Linienbreiten erwarten. Es ist aber möglich, dass andere Effekte wie etwa Legierungsunordnung den bei 10nm-Töpfen recht geringen Einfluss der Grenzflächenrauigkeit überdecken. Auch ein Einfluss der räumlich inhomogen verteilten Akzeptor-Ionen in der Barriere ist denkbar.

Die unterschiedlichen Barrierendicken haben einen Einfluss auf die optischen Charakteristika sowohl der 5nm- als auch der 10nm-Töpfe. Den *Moss-Burstein-shift*³⁵ berechnet man für die beide Systeme mit dicker Barriere zu etwa 1meV [140]. Für beide Systeme mit dünner Barriere ist die berechnete transferierte Ladungsträgerdichte im Quantentopf und damit der *Moss-Burstein-shift* vernachlässigbar klein [140]. Im Experiment führt bei den 10nm breiten Quantentöpfen eine breitere Barriere zu einer höheren PLE-Linienbreite, während sie die PL-Linienbreite und den *Stokes-shift* nur leicht beeinflusst. Die Modulationsdotierung sollte aber über die *Moss-Burstein-shifts* vor allem den *Stokes-shift* beeinflussen. Andere Faktoren wie etwa die oben schon erwähnte räumlich inhomogene Akzeptorverteilung müssen hier also noch eine Rolle spielen. Bei den 5nm-Quantentöpfen bewirkt die breitere Barriere im Diagramm 4.33 vor allem eine Verschiebung der *Stokes-shift*-Kurve um etwa 1meV, die man aufgrund der berechneten *Moss-Burstein-shifts* auch erwartet. Eine eventuelle Abhängigkeit der PLE- oder PL-Linienbreite ist aufgrund der starken Variation dieser Werte mit der Wachstumsunterbrechung schwer feststellbar.

Insgesamt folgt der Zusammenhang von *Stokes-shift* und PLE-Breite recht gut der von Yang und Wilkinson berechneten Theoriekurve, wobei sich für die 5nm-Werte mit größeren Wachstumsunterbrechungszeiten auch bei Berücksichtigung des *Moss-Burstein-shifts* eine systematische Abweichung zu größeren *Stokes-shifts* ergibt. Dies kann seine Ursachen entweder in einer nicht-Gauß-verteilten energetischen Unordnung in diesem System oder in den prinzipiellen Unzulänglichkeiten dieser Theorie haben.

Die Ätz- und AFM-Methode erlaubt die Detektion der Morphologie innerer Grenzflächen, was bei der Interpretation der bisher diskutierten Abbildungen schon sehr hilfreich war, wusste man doch um die Makrostufenbildung als Folge der Wachstumsunterbrechung. Darüber hinaus kann mittels der neuen Methode die Morphologie dieser auf vizinalen Substraten abgeschiedenen Grenzflächen über die RMS-Rauigkeit oder die mittlere Makrostufenhöhe in sehr einfacher und präziser Weise quantifiziert werden. Es ist daher eine direkte Darstellung der Korrelation von optischen und strukturellen Daten in einem einfachen Diagramm möglich. In Abbildung 4.34 sind für die 5nm-Quantentöpfe die optischen Größen PL-Linienbreite, (e_1hh_1 -) PLE-Linienbreite und *Stokes-shift* gegen die RMS-Rauigkeit der zweiten Grenzfläche aufgetragen. Diese wurden von den 10nm dicken GaAs-Schichten übernommen, die ja auch mit der RMS-Rauigkeit einer „einfachen Grenzflächen-Struktur“ über-

³⁵Siehe Kapitel 2.4.

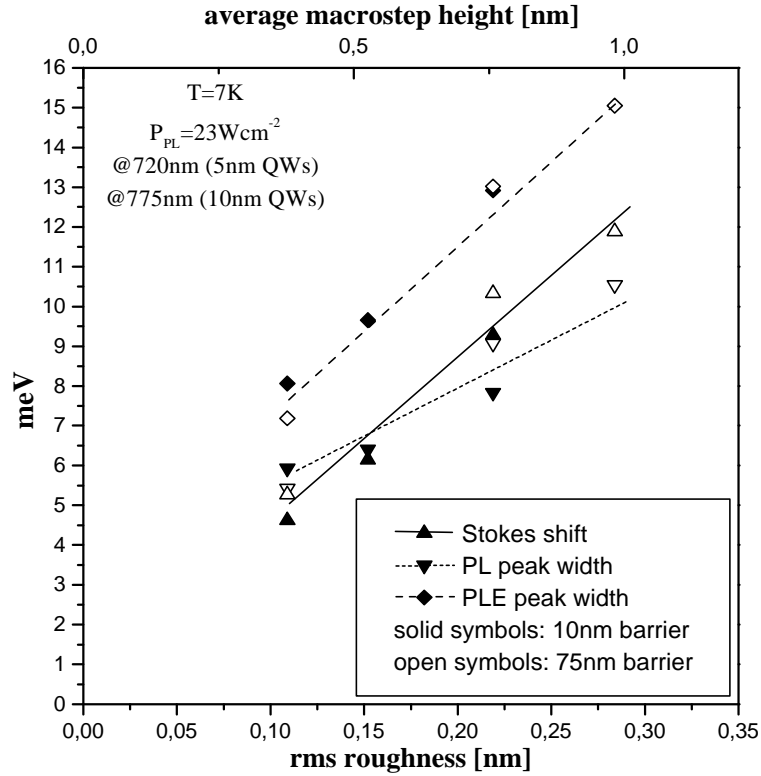


Abbildung 4.34: Auftragung der optischen Parameter von (AlGa)As/GaAs MQWs mit 5nm Breite gegen die rms-Rauigkeit der wachstumsunterbrochenen GaAs-Grenzflächen. Die Unterbrechungszeiten betrugen 0, 5, 20 und 40 Sekunden.

einstimmt (siehe Seite 68).

Die Abhängigkeit der optischen Charakteristika von der Grenzflächenmorphologie kommt hier sehr deutlich zum Ausdruck: Alle betrachteten Größen zeigen einen deutlichen Anstieg mit der Grenzflächenrauigkeit. Die PL-Linienbreiten und der *Stokes-shift* streuen dabei im Bereich $\pm 0,7\text{meV}$, wobei der oben berechnete *Moss-Burstein-shift* sich auch hier in der systematischen Abweichung der Werte für den *Stokes-shift* äußert: Die Proben mit breiteren Barrieren zeigen höhere *Stokes-shifts*. Die Werte für die PLE-Linienbreite zeigen eine recht geringe Streuung. Alle Zusammenhänge kann man linear approximieren. Die Zunahme $\frac{dX}{dRMS}$ der PL-Linienbreite mit der RMS-Rauigkeit ist mit etwa $25\frac{\text{meV}}{\text{nm}}$ am geringsten. Da Photolumineszenz aus den lokalen Minima der elektronischen Zustands- oder Potentialverteilung erfolgt, erwartet man hier auch den geringsten Effekt der Änderung der Quantentopfdickenfluktuationen. Sowohl *Stokes-shift* als auch PLE-Linienbreite zeigen eine Zunahme mit der RMS-Rauigkeit von etwa $40\frac{\text{meV}}{\text{nm}}$, wobei die Absolutwerte der PLE-Breiten um etwa 3meV größer als die der *Stokes-shifts* sind.

Um ein tieferes Verständnis der Daten zu erreichen, wurde anhand eines sehr einfachen Modells versucht, die PLE-Linienbreiten direkt mit den gemessenen RMS-Rauigkeiten der Grenzfläche zu korrelieren. Dazu werden zwei Annahmen gemacht:

1. Das PLE-Signal ist der exzitonischen Zustandsverteilung (mit verschwindendem Schwerpunktsimpuls) im Quantentopf proportional.
2. Die Standardabweichung σ dieser Zustandsverteilung ist der Standardabweichung der Quantentopfbreite proportional. Proportionalitätskonstante ist die

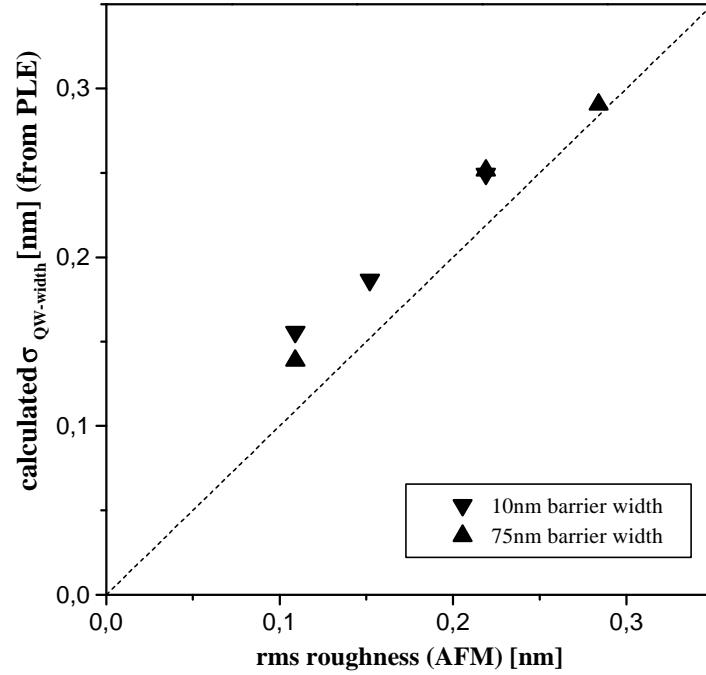


Abbildung 4.35: Aus der PLE-Linienbreite berechnete Standardabweichung der Quantentopfbreite gegen die gemessene RMS-Rauigkeit der GaAs→AlAs-Grenzfläche. Das verwendete Modell ist im Text beschrieben.

Abhängigkeit $\frac{dE}{db}$ der exzitonen Übergangsenergie von der Topfbreite für Quantentöpfe homogener Dicke.

Dann ergibt sich:

$$\sigma_{\text{Topfbreite}} = \frac{\text{PLE-Linienbreite (FWHM)}}{2,354 \cdot \left| \frac{dE}{db} \right|_{b=\text{Topfbreite}}} \quad (4.7)$$

wobei der Faktor im Nenner die Umrechnung von FWHM in (Gauß'sche) Standardabweichung beinhaltet³⁶.

Gegen die beiden obigen Annahmen lässt sich leicht argumentieren:

1. Es ist im Allgemeinen schon nicht richtig anzunehmen, dass die Absorption der exzitonen Zustandsverteilung (mit verschwindendem Schwerpunktsimpuls) proportional ist, denn auch hier können etwa Effekte der Schwerpunktsbewegung des Exzitons (siehe Kapitel 4.4.2) eine Rolle spielen. Auch muss das PLE-Signal und die Absorption nicht proportional sein, da bei der PLE-Spektroskopie ja noch der (räumliche und energetische) Transferprozess des angeregten Zustands in den betrachteten Emissionszustand von Bedeutung ist [148,149]. Doch sollten beide Effekte nicht zu gravierend sein, auch werden hier nicht konkrete Linienformen, sondern lediglich Halbwertsbreiten betrachtet.
2. Die Annahme dieser Proportionalität setzt voraus, dass die lateralen Skalen der Rauigkeit an den Grenzflächen so groß sind, dass sie keine zusätzliche Quantisierung der elektronischen Zustände in der Ebene des Quantentopfes

³⁶Exakt muss es heißen: $2 \cdot \sqrt{2} \cdot \ln 2 \approx 2,354$

oder gar eine energetische Mittelung über die Ausdehnung des Exzitons zur Folge haben.

Abbildung 4.35 zeigt, dass sich trotz allem eine sehr gute Übereinstimmung dieses so berechneten Wertes mit der RMS-Rauigkeit ergibt (die ja nichts anderes als die Standardabweichung der Höheninformation ist). Dies bedeutet auch, dass die erste Grenzfläche des Quantentopfes keinen großen Einfluss auf die Dickenfluktuation des Topfes hat. Dies ist auch plausibel, denn die erste Grenzfläche ist für alle Strukturen identisch und sollte recht glatt sein, da sie kontinuierlich gewachsen ist und selbst die (AlGa)As-*Oberfläche* einer bei 625°C deponierten Epitaxieschicht keine Makrostufen, sondern allenfalls Doppel-Stufen von zwei Monolagen Höhe aufweist [26]. Der Einfluss der ersten Grenzfläche deutet sich eventuell in der stets positiven Abweichung der berechneten Breitenfluktuationen von der gemessenen RMS-Rauigkeit an.

(GaIn)As/GaAs Quantentöpfe

Der Aufbau der im nun folgenden Abschnitt betrachteten Proben ist in Abbildung 4.26a gegeben. Alle Strukturen wurden bei 625°C abgeschieden, wobei an der ersten Grenzfläche GaAs→(GaIn)As keine Wachstumsunterbrechung erfolgte ($t_1=0$). Der variierte Probenparameter war die Unterbrechung t_2 an der zweiten, der (GaIn)As→GaAs- bzw. (GaIn)As→AlAs-Grenzfläche. Der Indiumgehalt im Quantentopf beträgt für alle Proben $x=11\%$. Die Grenzflächenrauigkeit dieser Proben wurde im Kapitel 4.3.1 bereits ausführlich behandelt und ist in den Abbildungen 4.29 und 4.30 dargestellt. In der Wachstumsunterbrechung erfolgt eine sehr starke Aufrauung der Grenzfläche durch Makrostufenbildung.

Abbildung 4.36 zeigt das PL- und PLE-Spektrum der Probe, die ohne Wachstumsunterbrechungen abgeschieden wurde ($t_1=t_2=0$). Man sieht einen einzelnen PL-*Peak*, da an allen optisch vermessenen Proben die AlAs-Schicht entfernt wurde, das Lumineszenzsignal also nur von dem „unteren“, komplett in GaAs eingebetteten Quantentopf ausgeht. Eine genauere Analyse der *Peakform* oder auch PL bei anderen Anregungsbedingungen (etwa bei $\lambda_{\text{exc.}}=825\text{nm}$) zeigen, dass sich etwa 2meV neben dem Haupt*peak* ein niederenergetischer zweiter *Peak* befindet. Dieselbe Doppelstruktur wurde auch von Martelli et al. an unterschiedlichen (GaIn)As Quantentöpfen gefunden [150]. Sie schreiben den niederenergetischen Übergang gebundenen Exzitonen zu, die durch „photoassistierte Grenzflächenrauigkeit“ lokalisiert werden. Die Autoren beobachten bei niedrigen Anregungsintensitäten eine über zwei Größenordnungen quadratische Abhängigkeit der Lumineszenzintensität des niederenergetischen Übergangs von der Anregungsintensität. Die naheliegende Erklärung, dass dieser niederenergetische Übergang die Lumineszenz von *Biexzitonen* darstellt [32, 33] wird von den Autoren aufgrund der schließlichen Sättigung dieses Übergangs verworfen.³⁷

Im PLE-Signal ist die exzitronische Resonanz des (e_1hh_1) -Überganges sehr scharf ausgeprägt und auch deutlich vom zugehörigen Kontinuum abgesetzt. Dieser Abstand entspricht der Bindungsenergie des Exzitons und stimmt mit etwa 6,5meV gut mit theoretischen Berechnungen [127] überein. Des Weiteren sieht man bei höheren Energien die dem (e_1lh_1) -Übergang zuzuordnende exzitronische Resonanz. Dieser *Peak* weist eine deutliche Doppelstruktur mit einer Aufspaltung von 3meV auf. Die Ursache dieser Aufspaltung ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt unklar. Eine Monolagen-Aufspaltung ist beim vorliegenden vizinalen Substrat auszuschließen. Auch zeigen Berechnungen, dass der dem nächsten erlaubten, also dem (e_2hh_2) -Übergang entsprechende Elektronenzustand kein gebundener Zustand des Quanten-

³⁷Endgültige Klärung könnte eine Anregung mit zirkular polarisiertem Licht bringen: hier können keine Biexzitonen gebildet werden [32].

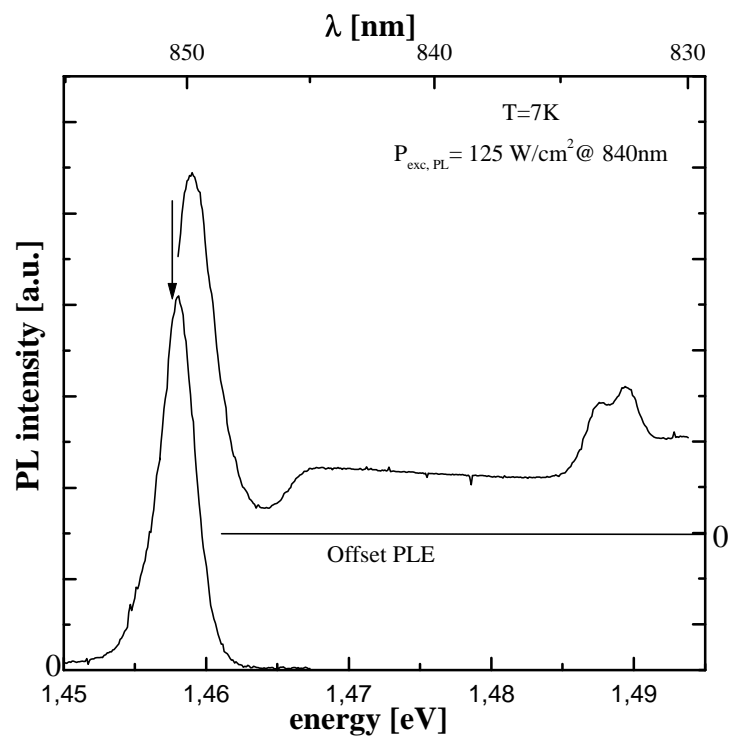


Abbildung 4.36: PL-und PLE-Spektrum eines (GaIn)As/GaAs-Quantentopfes mit $x_{\text{In}}=11\%$. Das Wachstum erfolgte bei 625°C auf vizinalem Substrat ohne Wachstumsunterbrechungen an den Grenzflächen.

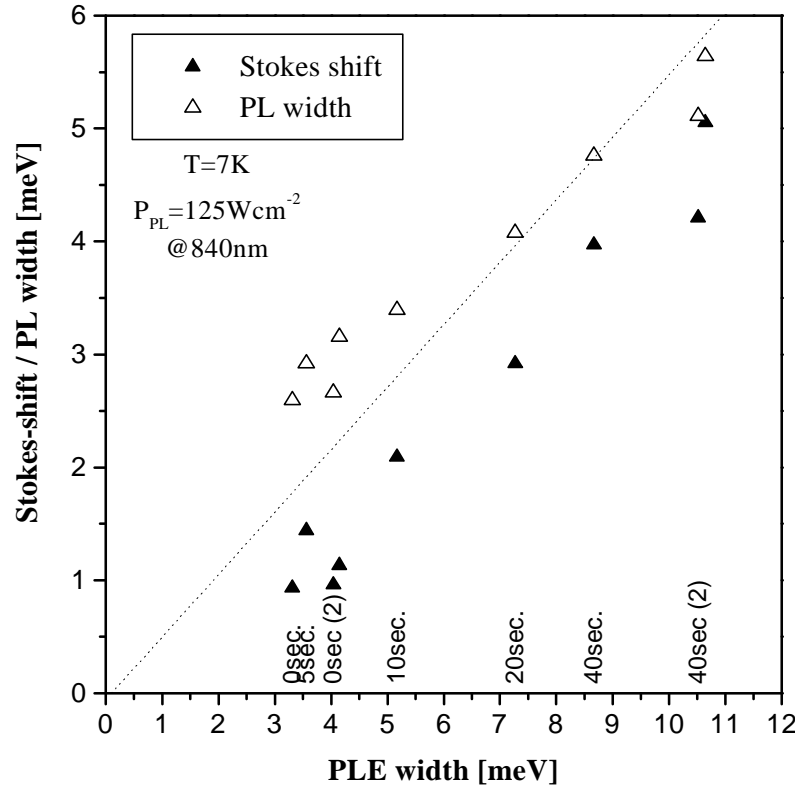


Abbildung 4.37: Optische Parameter der (GaIn)As/GaAs-Quantentöpfe. Die gepunktet eingetragene Gerade entspricht der Theorie von Yang und Wilkinson [82,83] zum Zusammenhang von PLE-Linienbreite und *Stokes-shift*. Auch die Unterbrechungszeiten t_2 sind eingetragen, (2) bezieht sich auf eine spätere Probenserie.

topfes mehr ist. Allerdings liegt der *verbotene* (e_1hh_2)-Übergang in diesem System sehr nahe am (e_1lh_1)-Übergang, so dass eine Kopplung mit diesem Zustand nicht ausgeschlossen werden kann.

Die (e_1hh_1)-Peakbreiten in PL und PLE betragen 2,6meV bzw. 3,3meV, der *Stokes-shift* beträgt 0,9meV. Angesichts der rund 100meV Quantisierung dieses Zustandes sind diese Werte sehr klein. Dies bringt die hohe strukturelle Qualität der Probe zum Ausdruck, sowohl in Bezug auf die Grenzflächenmorphologie als auch in Bezug auf die erzielte Materialqualität (Verunreinigungen, Dotierung³⁸).

Die drei Werte *Stokes-shift*, PL- und PLE Linienbreite sind nun in Abbildung 4.37 für alle Proben in der schon in Abbildung 4.33 verwendeten Auftragung dargestellt. Die Wachstumsunterbrechungen verursachen einen extremen Anstieg aller optischen Parameter, um bis zu Faktor vier beim *Stokes-shift* beispielsweise. Hierbei ist wichtig zu erwähnen, dass alle (mit identischen Anregungsbedingungen aufgenommenen) PL-Spektren die gleichen integrierten Intensitäten aufweisen, nichtstrahlende Prozesse bei der Veränderung der optischen Charakteristiken mit der Wachstumsunterbrechung also keine Rolle spielen.

In Abbildung 4.37 sind auch die jeweiligen Wachstumsunterbrechungszeiten mit angegeben, die (2) hinter der Zeitangabe bezeichnet eine spätere Probenserie. Man sieht, dass die Schichten der ersten Probenserie (in der Abbildung ohne Zusatz) mit

³⁸Die Dotierung sollte für GaAs bei $n \lesssim 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ liegen, für (GaIn)As sind ähnliche Werte zu erwarten.

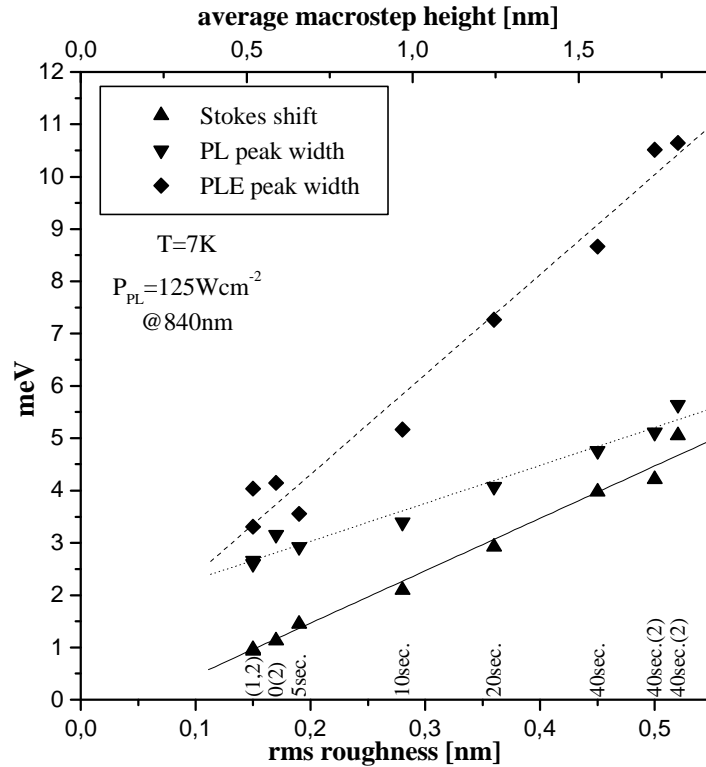


Abbildung 4.38: Auftragung der optischen Parameter von (GaIn)As/GaAs MQWs gegen die rms-Rauigkeit der wachstumsunterbrochenen (GaIn)As-Grenzflächen. Die Unterbrechungszeiten sind angegeben.

der Unterbrechungszeit zunehmende PLE-Linienbreiten besitzen, die der zweiten Serie aber immer etwas größere PLE-Linienbreiten aufweisen. Möglicherweise stimmen die realen Wachstumsparameter der beiden Serien nicht ganz überein. Hier könnte zum Beispiel eine etwas andere Temperaturkalibrierung eine Rolle spielen, denn die angewandte Methode³⁹ ist nur auf etwa fünf bis zehn Grad genau. Darauf wird bei der nächsten Abbildung 4.38 noch einmal eingegangen werden.

Die Werte für den *Stokes-shift* folgen der Steigung der Theoriekurve von Yang und Wilkinson [82, 83] recht gut, allerdings sind alle Werte kleiner als erwartet. Es zeigt sich eine systematische Abweichung der gemessenen Werte von der Theoriegerade um etwa 1,5 meV in Richtung der PLE-Linienbreiten-Achse. Eine lineare Extrapolation der experimentellen Punkte würde also einen solchen positiven x-Achsenabschnitt ergeben. Dies ist ein zu großer Wert, um die Lebensdauer-Verbreiterung des idealen Quantentopfes (*Stokes-shift*=0, aber PLE-Breite endlich) dafür verantwortlich zu machen, denn dies entspräche einer unrealistisch kurzen Lebensdauer des Zustandes von unter einer Pikosekunde. Doch dieser *Offset* ist, wie in Abbildung 4.56 deutlich wird, prinzipieller Natur und auch bei praktisch verschwindendem *Stokes-shift* noch vorhanden und wird in Kapitel 4.5 noch diskutiert werden. Dort wird auch der Verlauf der PL-Linienbreiten näher betrachtet.

Wie schon für (AlGa)As/GaAs Quantentöpfe in Abbildung 4.34 sind nun in Diagramm 4.38 die optischen Daten der (GaIn)As/GaAs-Quantentöpfe gegen die RMS-Rauigkeit der inneren (GaIn)As→AlAs-Grenzfläche aufgetragen. Die RMS-

³⁹Feststellung des Umschlags einer Aluminiumschicht auf einen Siliziumwafer von optisch spiegelnd zu milchig-stumpf. Dies wird durch die Bildung eines Eutektikums bei 577°C verursacht.

Rauigkeiten sind hier für jede Schicht individuell bestimmt. Die Verläufe aller drei Parameter *Stokes-shift*, PL- und PLE-Linienbreite lassen sich linear approximieren, wobei alle Daten eine sehr geringe Streuung aufweisen. Auch wird deutlich, dass die in der zweiten Serie hergestellten Proben tatsächlich eine höhere RMS-Rauigkeit als die der ersten Probenserie aufweisen, was die Vermutung unterschiedlicher realer Wachstumsparameter bei beiden Probenserien bestätigt.

Die *Stokes-shifts* sind immer kleiner als die PL-Linienbreiten, diese wiederum kleiner als die PLE-Linienbreiten. Die Zunahme $\frac{dX}{dRMS}$ ist für die PL-Linienbreiten mit $7 \frac{\text{meV}}{\text{nm}}$ am kleinsten. Die *Stokes-shifts* steigen mit $10 \frac{\text{meV}}{\text{nm}}$, die PLE-Linienbreiten schließlich mit $19 \frac{\text{meV}}{\text{nm}}$ an. Die PLE-Linienbreiten werden somit fast drei mal so stark von der Grenzflächenrauigkeit beeinflusst wie die PL-Linienbreiten (obwohl die absoluten Linienbreiten für PL und PLE für kleine Rauigkeiten durchaus vergleichbar sind). Da die Photolumineszenz aus lokalen Minima der Potential- (oder quantenmechanischer Zustands-) Verteilung erfolgt, erwartet man bei der PL auch einen geringeren Einfluss als auf die Zustandsverteilung selbst, also auch auf die PLE-Linienbreite. Der große Unterschied ist allerdings überraschend, heißt dies doch, dass die Rauigkeit der Grenzfläche die Gesamtbreite der sich ergebenden energetischen Zustandsverteilung wesentlich stärker beeinflusst als die Breite der Verteilung der lokalen Minima. Dabei wird natürlich stillschweigend vorausgesetzt, dass das PLE-Signal proportional der Absorption und der Zustandsdichte ist, was strenggenommen so ja nicht gilt, wie ja schon auf Seite 79 diskutiert wurde.

Die dort für (AlGa)As/GaAs durchgeführte Berechnung der Topfbreitenschwankung σ aus der PLE-Linienbreite mittels Gleichung 4.7 soll nun auch für (GaIn)As-Quantentöpfe durchgeführt werden. Für den Parameter $\frac{dE}{db}$ berechnet man mit den gegebenen Strukturparametern $\left| \frac{dE}{db} \right|_{b=\text{Topfbreite}} \approx 13.5 \frac{\text{meV}}{\text{nm}}$ [127]. Dieser Wert ist recht stark vom Indiumgehalt und der Dicke des Quantentopfes abhängig, kann aber doch auf etwa $1 \frac{\text{meV}}{\text{nm}}$ genau bestimmt werden. In Abbildung 4.39 sind die so aus der PLE-Linienbreite ausgerechneten Dickenschwankungen gegen die gemessene RMS-Rauigkeit der Grenzfläche aufgetragen. Die berechneten Werte weichen systematisch von den an der Grenzfläche gemessenen Werten ab, und zwar sind sie alle recht genau um 35% kleiner, so dass sich in diesem Diagramm zwar ein gut linearer Verlauf der Punkte ergibt, aber mit Steigung 0,65. Da, wie schon diskutiert, diese Modellrechnung auf recht kühnen Annahmen beruht, erscheint eine Abweichung hier leicht erklärlich. Was allerdings überrascht, ist die Systematik und die Richtung der Abweichung der aus der PLE-Linienbreiten berechneten und der mittels AFM gemessenen Werte.

Wie aus den Messungen in Kapitel 4.3.1 bekannt ist, ist die erste (kontinuierlich abgeschiedene) Grenzfläche sehr glatt. Die hier berechneten Dickenschwankungen sind aber *kleiner* als die gemessenen Rauigkeiten der zweiten Grenzfläche, was die erste Grenzfläche nur bewirken kann, wenn sie mit der zweiten *korreliert* ist, das heißt die Dickenschwankung des Quantentopfes *senkt*. Dieser Beitrag müsste aber für alle Quantentöpfe *absolut* etwa gleich groß sein und kann also unmöglich für die sehr großen *absoluten* Differenzen bei großen Rauigkeiten verantwortlich sein.

Eine Abweichung im Wert für $\frac{dE}{db}$ hat eine Änderung der Steigung der Ausgleichsgerade zur Folge, könnte also die beobachtete systematische Abweichung verursachen. Der Wert für $\frac{dE}{db}$ müsste aber nur etwa $8,5 \frac{\text{meV}}{\text{nm}}$ betragen, um die Abweichung zu „korrigieren“. Dies liegt sicher weit außerhalb des Fehlers, den man für diesen Wert einkalkulieren muss.

Die Makrostufen an der Grenzfläche besitzen aber eine laterale Skala (7 bis 50nm), die durchaus eine zusätzliche Quantisierung der Elektronen in der Topfebene verursachen könnte. Dies führt zu einer *Absenkung* der Breite der elektronischen Zustandsverteilung, was man sich durchaus als einen mit der Makrostufenhöhe skalierten Effekt vorstellen kann. Dies hätte eine Verkleinerung des effektiv wirksamen

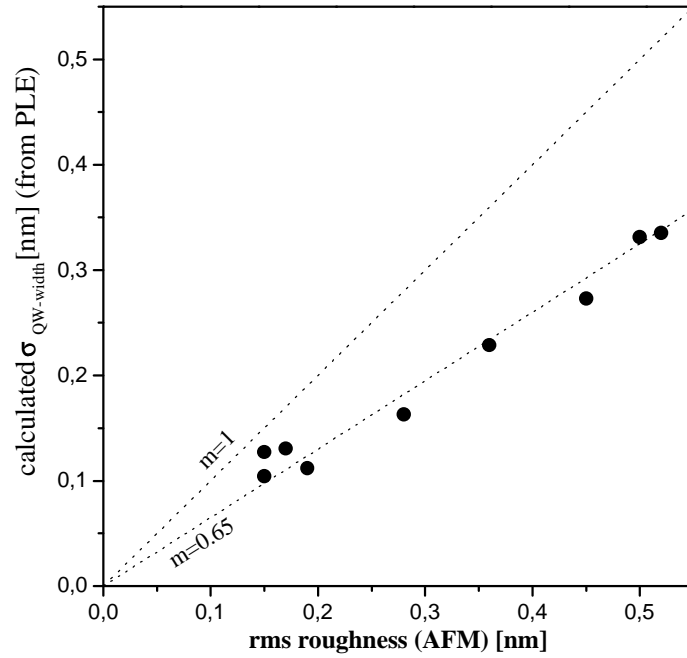


Abbildung 4.39: Aus der PLE-Linienbreite berechnete Quantentopf-Dickefluktuation gegen die gemessene Rauigkeit der (GaIn)As→AlAs-Grenzfläche. Weitere Erläuterungen dazu finden sich im Text.

Wertes für $\frac{dE}{db}$ gegenüber dem für homogene Quantentöpfe bestimmten Wert zur Folge. Ob allerdings 65% dafür ein realistischer Parameter ist, können nur konkrete Modellrechnungen an Quantentöpfen mit makrogestuften Grenzflächen in diesem Materialsystem klären.

Dass der Effekt im Materialsystem (AlGa)As/GaAs nicht auftritt, könnte mit den elektronischen Materialparametern in den beiden Systemen (effektive Massen, Banddiskontinuitäten, Exzitonen-Bindungsenergie, etc.) zusammenhängen. Diese Werte sind aber in den beiden Materialsystemen nicht sehr unterschiedlich [86], so dass wohl noch andere Faktoren eine Rolle spielen müssen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Makrostufenbildung an den inneren Grenzflächen direkt mit den optischen Eigenschaften der Quantentöpfe verknüpft ist, wobei sich sowohl im Materialsystem (AlGa)As/GaAs als auch im System (GaIn)As/GaAs sehr konsistente Zusammenhänge zwischen den optischen Charakteristika und den Grenzflächenrauigkeiten ergeben.

4.4. Wachstum von GaAs und (GaIn)As auf (100) exakten Substraten

Bei der Verwendung von exakt orientiertem statt vizinalen Substrat vergrößert sich der mittlere laterale Abstand der vom Substrat vorgegebenen Monolagen-Stufen. Er wächst von rund 7nm bei 2° Fehlorientierung auf typisch 1 μ m an. Die Fehlorientierung der hier verwendeten (nominell) exakten Substrate ist vom Hersteller⁴⁰ mit maximal 0,1° spezifiziert, was einer Stufenbreite von etwa 160nm entspricht. Die AFM-Messungen an den Proben zeigen in der Regel weit größere mittlere Stufenbreiten von etwa 1 μ m. Die Richtung und Stärke der Fehlorientierung sind jedoch durch das technologisch bedingte sogenannte *warping* des *wafers* lokal unterschiedlich.

Welch dramatische Folgen die bloße Vorgabe der Substratfehlorientierung auf den Wachstumsprozess, die Morphologie und die Dynamik innerer Grenzflächen und damit auf die optischen Eigenschaften von Quantentöpfen hat, wird beim Vergleich der in diesem und im vorigen Kapitel präsentierten Ergebnisse deutlich. Beispielsweise beobachtet man bei auf vizinalen Substraten abgeschiedenen Proben Makrostufenbildung in Wachstumsunterbrechungen, während auf exakten Substraten abgeschiedene Proben ein makroskopisches *Ausglätten* der Grenzfläche in Wachstumsunterbrechungen zeigen.

Die betrachteten Probenstrukturen sind in ihrem Aufbau und ihren Abscheidungsbedingungen mit den im vorigen Kapitel behandelten Strukturen identisch, nur dass sie auf exaktem und nicht auf vizinalen Substrat abgeschieden wurden. Es werden viele Proben vorgestellt werden, deren vizinale „Pendants“, die im *selben* Epitaxieprozess abgeschieden wurden, bereits im vorigen Kapitel behandelt wurden.⁴¹

4.4.1. Strukturelle Eigenschaften der Grenzflächen: Zwei Skalen von Unordnung

Wie in den folgenden Abschnitten deutlich werden wird, beobachtet man an inneren Grenzflächen von Proben, die auf exaktem Substrat abgeschieden wurden, eine makroskopische und eine mesoskopische Skala von Unordnung, die eine völlig unterschiedliche zeitliche Dynamik und auch Temperaturabhängigkeit zeigen.

Zeitliche Dynamik der GaAs-Grenzfläche

Zunächst soll die Morphologie innerer GaAs \rightarrow AlAs Grenzflächen in Abhängigkeit von der Wachstumsunterbrechung untersucht werden. Die verwendeten Proben sind (AlGa)As/GaAs MQWs, deren Struktur in Abbildung 4.25a dargestellt ist. Nur die Probe mit 600 Sekunden Unterbrechungszeit ist eine „einfache Grenzflächenstruktur“ nach Abbildung 4.25b. Alle Proben wurden bei 625°C abgeschieden, die erste Grenzfläche der MQWs wurde kontinuierlich gewachsen, die Unterbrechungszeit t_2 an der zweiten Grenzfläche variiert. Diese wurde dann mittels selektiven Ätzen freigelegt und im AFM untersucht.

Die AFM-Aufnahmen von Proben mit 0, 2, 5, 10, 20, 40, 120 und 600 Sekunden Wachstumsunterbrechung sind in Abbildung 4.40 und 4.41 dargestellt. Ganz im Gegensatz zu ihren vizinalen „Pendants“ in Abbildung 4.28 zeigen diese Grenzflächen eine *Ausglättung* mit steigender Unterbrechungszeit. Den Ausgangspunkt bildet die

⁴⁰ American Xtal Technology AXT

⁴¹ Es wurde meist jeweils ein Sechstel eines 2" *wafers* verwendet, so dass praktisch (wegen der unterschiedlichen Form dieser Stücke) bis zu vier verschiedene Substrate auf dem 2"-Drehteller des Suszeptors Platz finden und also in *einem* Epitaxieprozess verwendet werden können.

kontinuierlich gewachsene Grenzfläche mit einer feingliedrigen, „zerrissenen“ Morphologie. Die Wachstumsunterbrechung führt nun dazu, dass sich eine deutliche Monolagen-Struktur aus Terrassen und Inseln herausbildet. Schon nach zwei Sekunden Unterbrechungszeit werden individuelle Inseln von etwa 80nm Durchmesser sichtbar, die sich auf stark durchbrochenen Terrassen befinden. Nach weiteren drei Sekunden sind diese Terrassen schon wesentlich geschlossener, die Dichte der Inseln hat sich verringert und ihre mittlere Größe ist auf etwa 120nm angestiegen. Die Grenzfläche mit insgesamt zehn Sekunden Wachstumsunterbrechung zeigt eine weiter verringerte Inseldichte, die Terrassenränder sind definierter, wenn auch immer noch stark verschlungen. Die mittlere Inselgröße kann man mit etwa 160nm angeben. Insgesamt 20 Sekunden Unterbrechungszeit lassen die Inselgröße auf etwa 220nm steigen, die Anzahl der Inseln sinkt weiter und die Terrassen sind jetzt im Wesentlichen geschlossen mit weniger verschlungenen Rändern. Bei der Grenzfläche mit 40 Sekunden Unterbrechungszeit ist die Inselgröße auf etwa 280nm angestiegen, die Terrassenränder glatter geworden. Nach zwei Minuten Unterbrechungszeit sind nur noch wenige, große Inseln sichtbar, die eine deutliche Anisotropie aufweisen. Die Terrassen sind völlig geschlossen und haben fast gerade Ränder. Die Grenzfläche mit 600 Sekunden Unterbrechungszeit schließlich weist keine Inseln mehr auf und die Terrassenränder verlaufen praktisch gerade.

Gerade bei dieser Probe wird die Schwierigkeit der Interpretation dieser Aufnahmen deutlich. Durch eine größere lokale Fehlorientierung ist der mittlere Terrassenbreite hier mit etwa 300nm nur ein Drittel so groß wie bei der 120-Sekunden Aufnahme. Würden sich bei einer solchen Terrassenbreite auf der 120-Sekunden-Probe immer noch Inseln bilden? Vermutlich nicht, denn auf der AFM-Aufnahme dieser Grenzfläche sieht man, dass die auftretenden Inseln einen Abstand von der nächsten Stufenkante haben, der etwa der Breite der Terrassen auf der 600-Sekunden Aufnahme entspricht. Und doch erscheint es plausibel anzunehmen, dass eine Grenzfläche mit 600 Sekunden Wachstumsunterbrechung und einer Terrassenbreite von $1\mu\text{m}$ immer noch solch gerade Stufenkanten besitzt, oder umgekehrt, dass eine Grenzfläche mit 120 Sekunden Wachstumsunterbrechung und einer Terrassenbreite von 300nm immer noch keine geraden Stufenkanten aufweist. Um solchen Spekulationen aber von vornherein aus dem Weg zu gehen, ist es nur sinnvoll, Aufnahmen zu vergleichen, die ähnlichen lokalen Fehlorientierungen entsprechen. Dies lässt sich natürlich nur in Grenzen erreichen und so weisen die Aufnahmen für Unterbrechungszeiten von 5 und 20 Sekunden auch eine signifikant größere mittlere Terrassenbreite auf. Dieser Einfluss muss bei der Interpretation gewissermaßen „herausgefiltert“ werden, was strenggenommen natürlich unmöglich ist. Auch sollte noch erwähnt werden, dass die Oberflächenrekonstruktion [59,60] der Wachstumsoberfläche eine Anisotropie aufprägt. Diese äußert sich dann einerseits in der rechteckig-länglichen Form von Inseln (v.a. auf Oberflächen und bei Grenzflächen mit ausgedehnten Wachstumsunterbrechungen) und andererseits in der Struktur von Stufenkanten, die je nach Richtung der Fehlorientierung eher „ausgefranst“ oder glatt sein kann [26].

Eine einfache Quantifizierung der Aufnahmen ist aufgrund dieser Probleme nicht möglich. Zusätzlich ergibt sich die Schwierigkeit, dass eine Automatisierung der Auswertung sehr schwierig ist. Wird eine AFM-Aufnahme mit dem Auge sofort als Monolagen-gestufte Struktur wahrgenommen, ist diese Monolagen-Stufung z.B. im Höhen-Histogramm schon durch eine leichte Verkipfung der Oberfläche (geschweige denn zu korrigierende Piezo-Fehler, siehe Kapitel 3.2.3) nicht mehr sichtbar. Aus diesem Grund werden die AFM-Daten in diesem Kapitel ausschließlich in Form von Bildern präsentiert und diese dann im Text beschrieben.

Nach diesem Exkurs soll nun wieder auf die in Abbildung 4.40 und 4.41 dargestellten Grenzflächen zurückgekommen werden. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die GaAs-Wachstumsoberfläche unter TBAs-Stabilisierung über den gesamten betrachteten Zeitraum bis zu mehreren Minuten eine Umstrukturierung erfährt, die

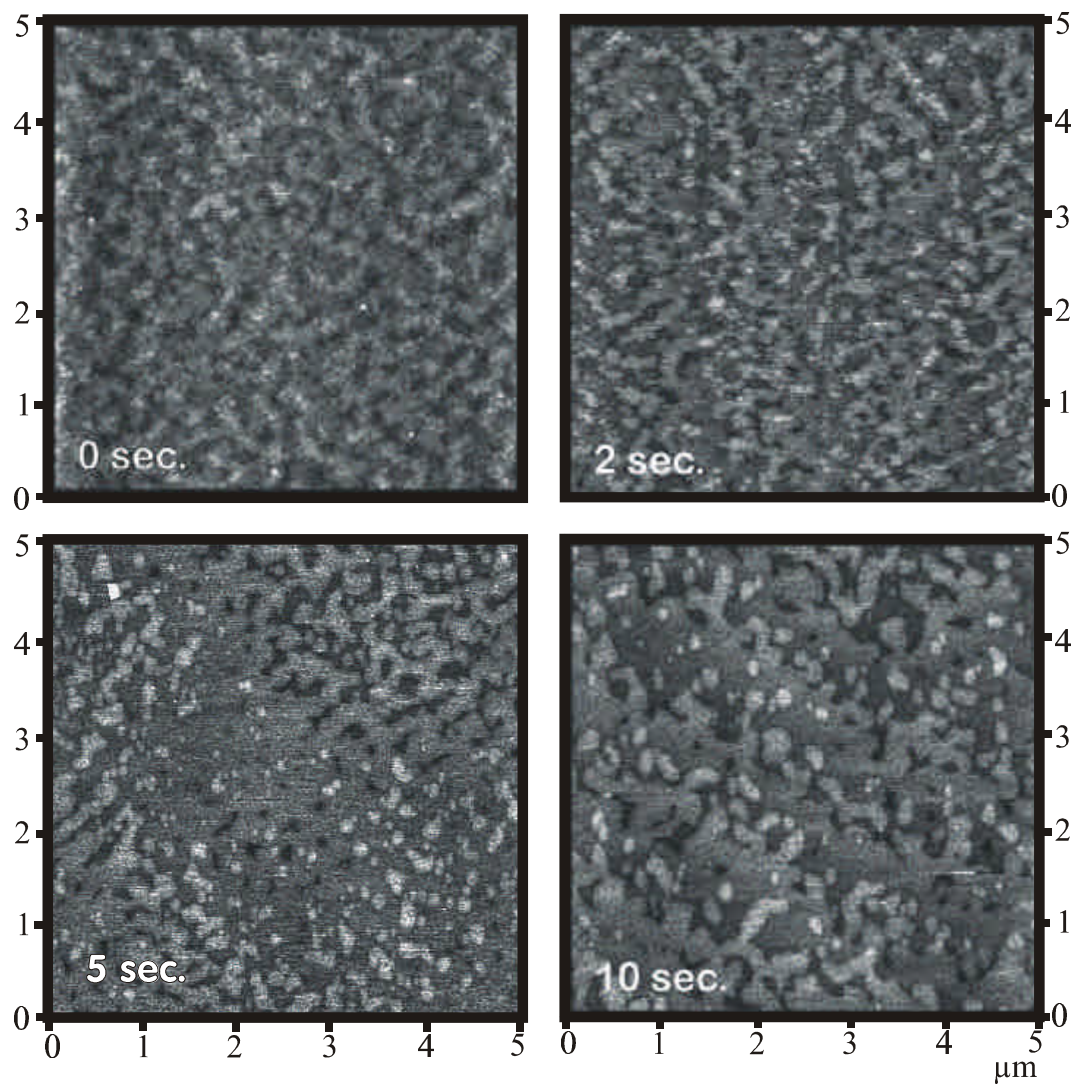


Abbildung 4.40: AFM-Aufnahmen der freigelegten GaAs→AlAs-Grenzfläche bei unterschiedlichen Wachstumsunterbrechungen. Alle Proben sind auf exaktem (100) Substrat abgeschieden. Es handelt sich um MQW-Strukturen nach Abb. 4.25a. Die z-Skala ist für alle Bilder 0,7nm von schwarz bis weiß.

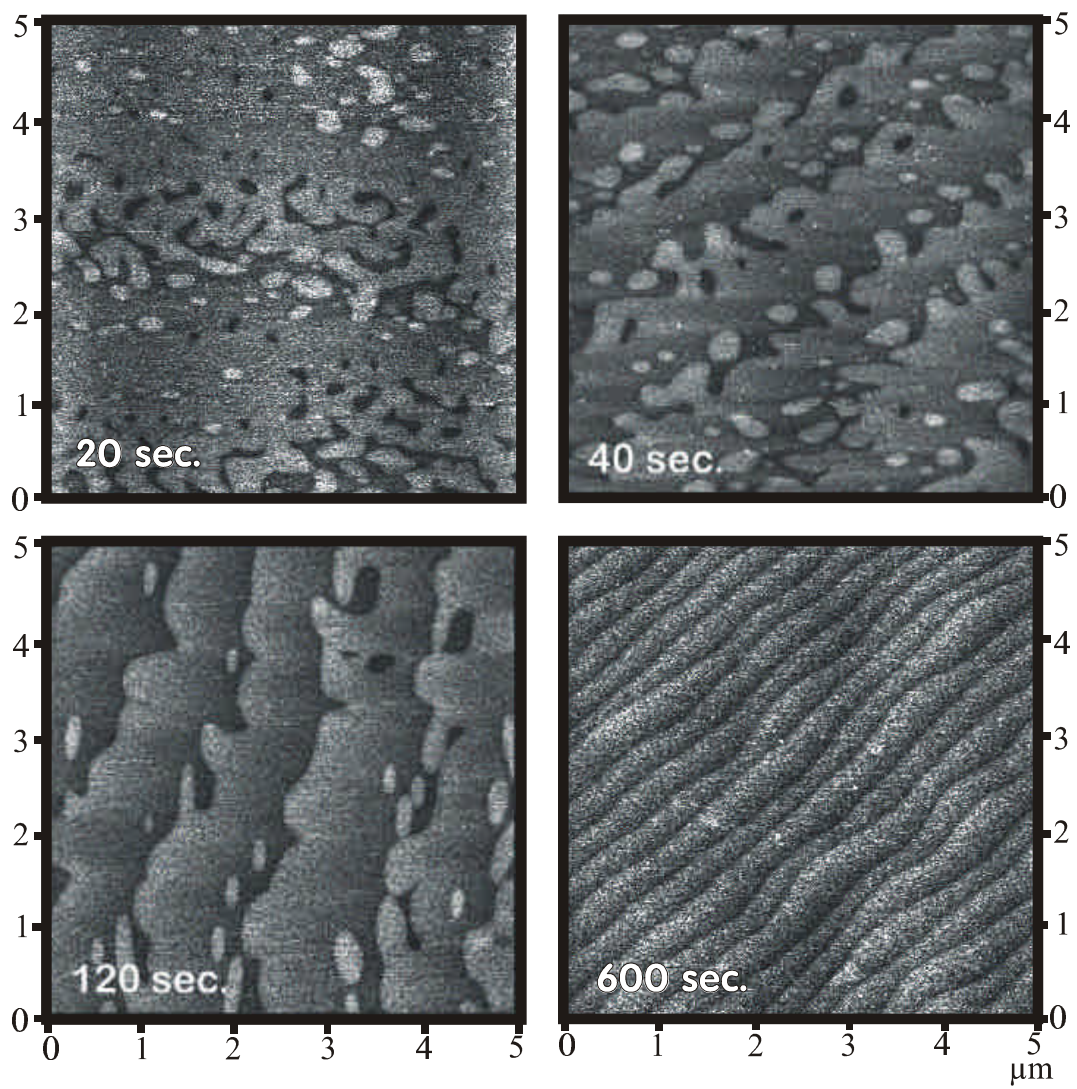


Abbildung 4.41: Fortsetzung von Abbildung 4.40. Innere Grenzflächen mit größeren Unterbrechungszeiten.

sie von einer feingliedrigen Morphologie allmählich in eine Struktur mit geschlossenen Terrassen und geraden Stufenkanten transformiert. Die Diskussion, inwieweit die überwachsenen Strukturen den Wachstumsoberflächen gleichen, wurde schon in Kapitel 4.3.1 geführt. Auch hier beweist alleine die substanzielle Veränderung der Morphologie mit der Wachstumsunterbrechung, dass die Grenzfläche sich nicht sehr von der Wachstumsoberfläche unterscheiden kann. Die in Kapitel 4.3.1 mit etwa einer Sekunde abgeschätzte Zeitauflösung für das „Einfrieren“ der Struktur durch Überwachsen erscheint angesichts der schon nach zwei Sekunden Unterbrechungszeit deutlich veränderten Morphologie der Grenzfläche realistisch.

Vergleicht man die Struktur der *inneren Grenzflächen* mit der Morphologie der (nicht mit ALAs überwachsenen) *Oberfläche* in Abbildung 4.8a, so zeigt sich, dass diese Struktur überraschenderweise am ehesten der Grenzfläche mit nur 40 Sekunden Wachstumsunterbrechung gleicht. Die Grenzfläche mit 120 Sekunden Wachstumsunterbrechung, was in etwa der Abkühlzeit auf 500°C entspricht, weist wesentlich glattere Terrassenkanten auf. Man könnte natürlich argumentieren, dass hier die möglicherweise unterschiedliche Richtung der lokalen Fehlorientierung eine Rolle spielt.⁴² Der entscheidende Unterschied zwischen der Oberfläche und den bei 625°C überwachsenen inneren Grenzflächen wird aber erst auf den zweiten Blick deutlich: *Alle wachstumsunterbrochenen inneren Grenzflächen weisen im Gegensatz zur Oberfläche eine zusätzliche mesoskopische Rauigkeit auf.* Diese besteht aus Inseln von etwa 20nm Durchmesser, die in hoher Dichte die Grenzfläche überziehen.

Diese Struktur wird bei höherer Vergrößerung in Abbildung 4.42 noch deutlicher. Sie zeigt die inneren Grenzflächen der Proben mit 2 und 120 Sekunden Wachstumsunterbrechungszeit in den Teilabbildungen a und b. Die mesoskopische Rauigkeit ist auf Abbildung b sofort ersichtlich; in Abbildung a ist sie aufgrund der stärkeren unterliegenden makroskopischen Rauigkeit nicht ganz so deutlich erkennbar. Sie ist aber auf allen bei 625°C nach einer Wachstumsunterbrechung überwachsenen inneren Grenzflächen in gleicher Weise vorhanden. Zum Beweis, dass es sich hierbei nicht um einen Artefakt der Probenpräparation handelt, ist in Abbildung 4.42c die innere Grenzfläche der schon von Abbildung 4.8b bekannten bei 625°C deponierten, aber erst nach Abkühlung auf 500°C überwachsenen Probe gezeigt. Die Terrassen sind bis auf eine leichte Kontamination glatt und weisen keine mesoskopische Inselstruktur auf. Diese verschwindet also beim Abkühlvorgang und ist deshalb zwar bei den bei 625°C deponierten inneren Grenzflächen immer präsent, auf Oberflächen aber nicht vorhanden.

Das Vorhandensein zweier unabhängiger Rauigkeitsskalen an inneren Grenzflächen ist ein völlig neuartiges Charakteristikum, das hier erstmals nachgewiesen werden konnte. Es sollte nicht mit der von STM- und PL-Untersuchungen [4,71,72] bekannten sogenannten *Mikrorauigkeit* auf Skalen unter 10nm verwechselt werden, die aufgrund der mangelnden Auflösung im AFM prinzipiell nicht nachweisbar ist. Hier und im Folgenden wird die im AFM sichtbare, kleinskalige Rauigkeit also als *mesoskopische Rauigkeit* und die Terrassen- und Inselstruktur als *makroskopische Rauigkeit* bezeichnet.

Diese zusätzliche mesoskopische Rauigkeit ist ein überraschender Effekt. Das Ausglätten einer Wachstumsoberfläche in Wachstumsunterbrechungen könnte man sich nämlich als von der Ausbildung möglichst großer rekonstruierter Bereiche getrieben vorstellen. Nun wird ein makroskopisches Ausglätten zwar beobachtet, gleichzeitig aber eine von der Wachstumsunterbrechung unbeeinflusste kleinskalige Inselstruktur, die eben diese Oberflächenrekonstruktion empfindlich stört. Man könnte spekulieren, dass sich diese Inselchen erst *während* des Überwachsens aus mobilen GaAs-Oberflächenspezies bilden, die mit der Oberfläche in dynami-

⁴²Wie die Proben im AFM montiert waren und also in welcher Richtung auf dem Bild [011] verläuft, lässt sich leider nicht mehr rekonstruieren.

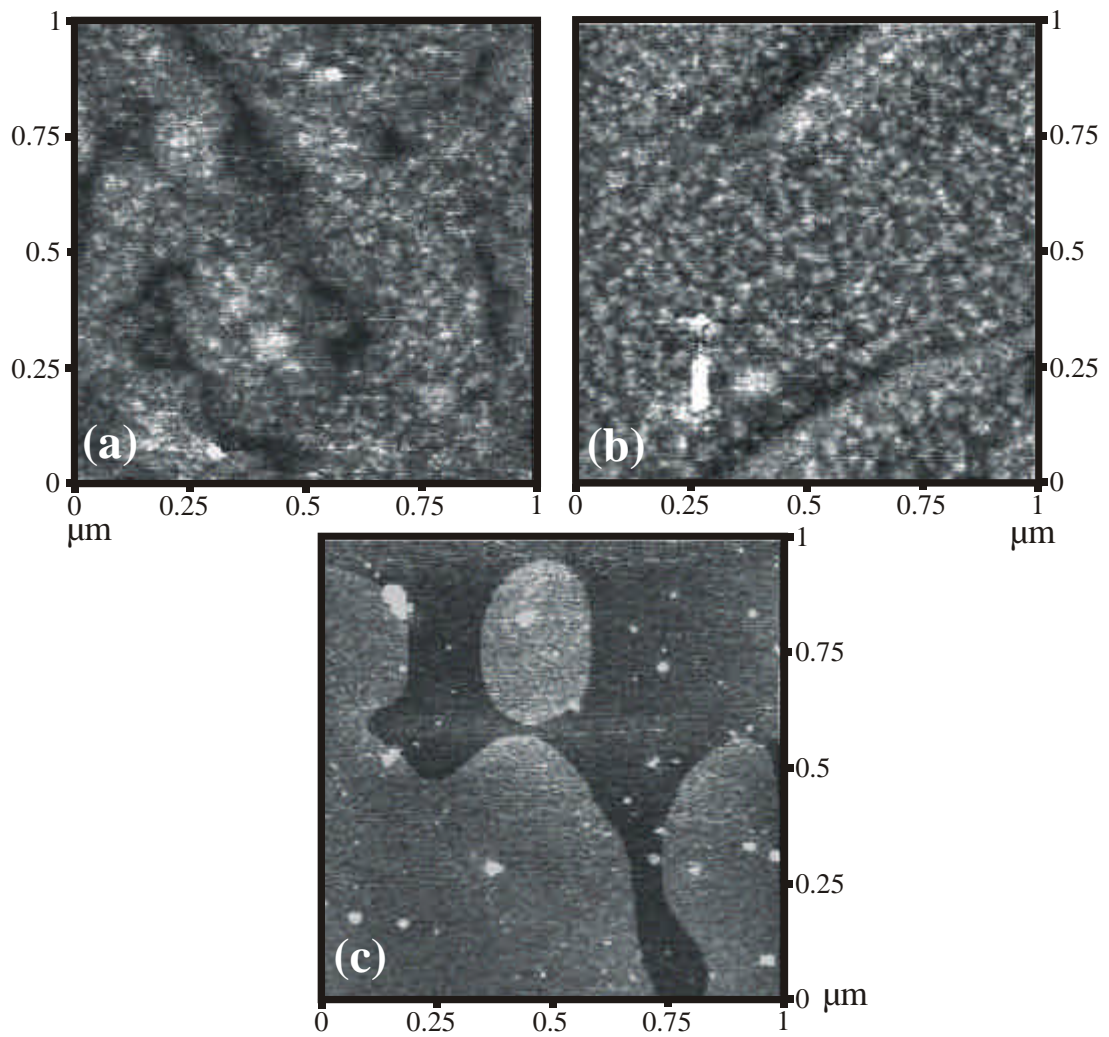


Abbildung 4.42: AFM-Aufnahmen von inneren GaAs→AlAs-Grenzflächen, die bei 625°C auf exakten Substraten abgeschieden wurden. (a) wurde nach zwei Sekunden Unterbrechungszeit, (b) nach 120 Sekunden mit AlAs überwachsen. Zum Vergleich dient eine identische Struktur, die jedoch erst nach Abkühlung der Probe auf 500°C mit AlAs überwachsen wurde. Die z-Skala ist 0,7nm.

schem Gleichgewicht stehen. Die beobachtete *Clusterung* ist dann allerdings überraschend und allenfalls durch einen Effekt wie lokale Entmischung von dem Überwachsmaterial AlAs zu erklären, der aber aufgrund der doch recht groben Skala wohl kaum in Frage kommt.

Als Vorgriff auf Kapitel 4.4.2 muss nun hier darauf hingewiesen werden, dass aus den Ergebnisse der optischen Untersuchungen folgt, dass eine mesoskopische Rauigkeit auch an (GaIn)As→GaAs-Grenzflächen vorhanden und für die optischen Eigenschaften der Quantentöpfe verantwortlich ist. So haben die unterschiedlichen makroskopischen Grenzflächenstrukturen von bei 625°C abgeschiedenen Proben keinen Einfluss auf deren optischen Eigenschaften, während bei einer Absenkung der Wachstumstemperatur die mesoskopische Struktur an den im AFM betrachteten (GaIn)As→AlAs-Grenzflächen verschwindet, was wiederum mit einer dramatischen Verbesserung der optischen Eigenschaften der (GaIn)As/GaAs Quantentöpfe verbunden ist.

Ist aber die an der Ga(In)As→AlAs-Grenzfläche nachgewiesene mesoskopische Inselstruktur auch an den Grenzflächen von Ga(In)As zu anderen Materialien vorhanden, so erlaubt dies die Schlussfolgerung, dass die mesoskopische Rauigkeit auch ein Merkmal der wachstumsunterbrochenen, stabilisierten Oberfläche bei der entsprechenden Wachstumstemperatur ist.

Auswirkung von Temperatur und V/III-Verhältnis auf die Unordnungs-Skalen

Es soll nun die Auswirkung verschiedener Wachstumstemperaturen auf die mesoskopische und die makroskopische Struktur innerer GaAs-Grenzflächen untersucht werden. Die untersuchten Proben sind ein bei 675°C deponierter (AlGa)As/GaAs MQW nach Abb. 4.25a, eine bei 625°C abgeschiedene „einfache Grenzflächenstruktur“ nach Abb. 4.25b und drei bei 575°C, 550°C und 525°C abgeschiedene (GaIn)As/GaAs-Strukturen nach Abb. 4.26b. Alle wurden bei einem V/III-Verhältnis von 20 abgeschieden, die Unterbrechungszeit an der betrachteten GaAs→AlAs-Grenzfläche betrug immer 40 Sekunden. Die AFM-Aufnahmen dieser freigelegten Grenzfläche sind in Abbildung 4.43 zu sehen. Hierbei ist zu beachten, dass die Teilabbildungen a, b und c eine Höhenskala von 0,7nm, die Abbildung d und e eine Skala von 1,7nm aufweisen.

Betrachtet man zunächst die makroskopische Struktur, so sieht man, dass mit fallender Temperatur von 675°C bis 575°C die Inselgröße abnimmt, die Inseldichte zunimmt und die Terrassenkanten zunehmend verschlungener werden. Diese Monolagen-Struktur geht dann bei 550°C in eine sehr viel rauere Grenzfläche mit dreidimensionalen Inseln mit etwa 400nm Durchmesser und fünf Monolagen Höhe über. Die Aussage „dreidimensional“ bezieht sich dabei weniger auf eine wirklich starke Aufrauung (man beachte die in den Aufnahmen sehr stark überhöhte z-Skala!), sondern vor allem auf die Ausbildung von mehrlagigen Inseln, das Wachstum von Inseln auf Inseln also. Bei 525°C schließlich erhält man eine stark anisotrope Grenzflächenstruktur. Sie besteht aus einer Wall- und Grabenstruktur mit einer lateralen Periode von circa 300nm und einer mittleren Höhe von etwa sieben Monolagen. Die Gräben verlaufen in [011]-Richtung. Dies ist senkrecht zu den sich bei einer (2×4)-Rekonstruktion ausbildenden Dimeren [59,60]. Bei dieser Rekonstruktion wurde auf viel kleinerem Maßstab (an den Kanten von Monolagen-Stufen auf vizinalen Substraten) nachgewiesen und auch theoretisch untermauert, dass Inseln in Richtung [01 $\bar{1}$], also senkrecht zu [011], stabiler sind als in [011]-Richtung [151,152]. Nun mögen bei dieser makroskopischen Grabenstruktur andere Mechanismen eine Rolle spielen, andererseits ist auch anzunehmen, dass bei diesen tiefen Wachstumstemperaturen und dem relativ hohen V/III-Verhältnis von 20 eine andere, arsenreichere Rekonstruktion, etwa c(4×4) vorliegt [60]. Hier ist die

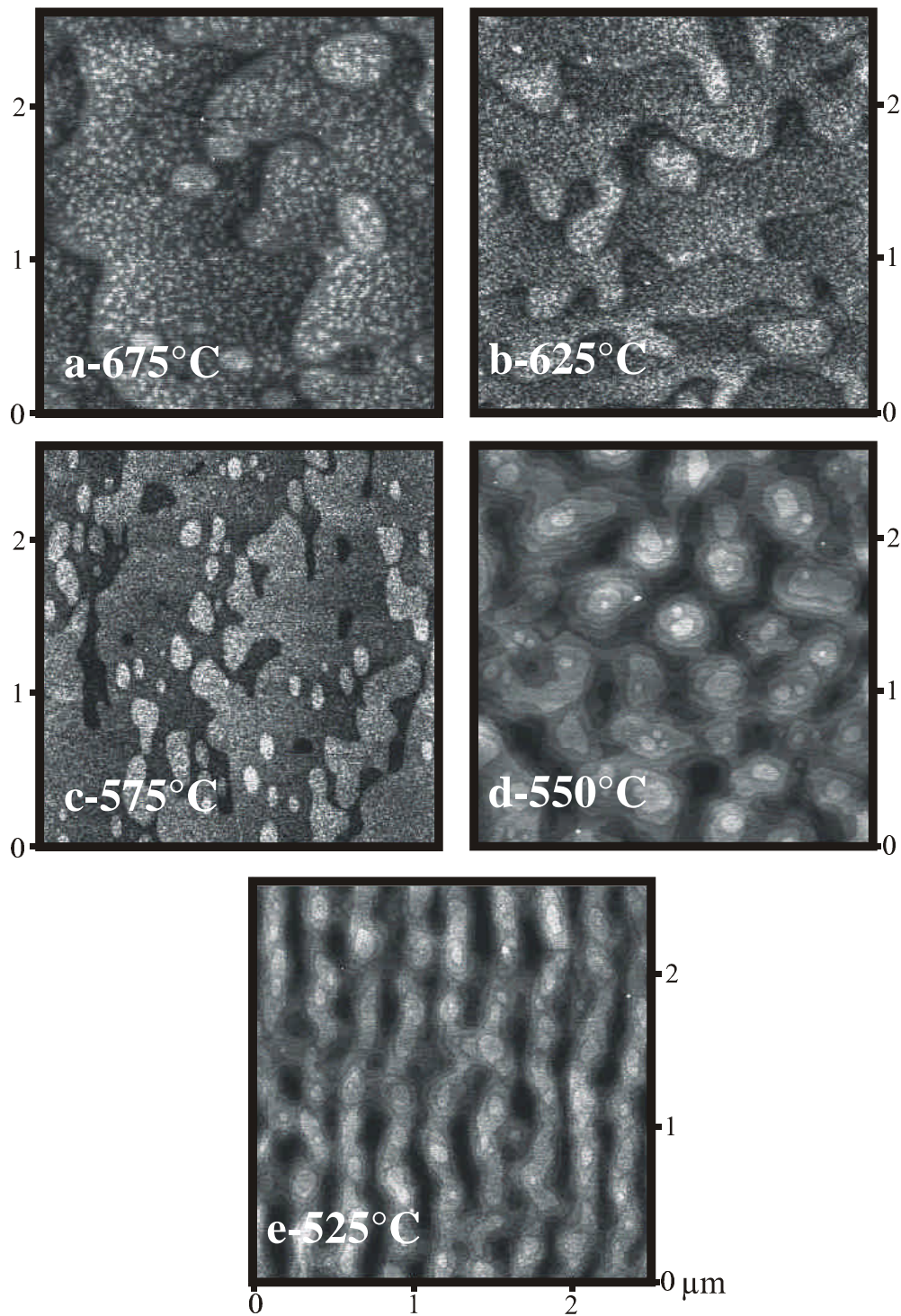


Abbildung 4.43: Struktur innerer GaAs-Grenzflächen bei unterschiedlichen Wachstumstemperaturen. Alle Proben wurden bei einem V/III-Verhältnis von 20 auf exakten Substraten abgeschieden, die Wachstumsunterbrechungszeit betrug 40 Sekunden (außer bei a: hier 20 Sekunden). Die Höhenskala beträgt bei a, b und c 0,7nm und bei d und e 1,7nm.

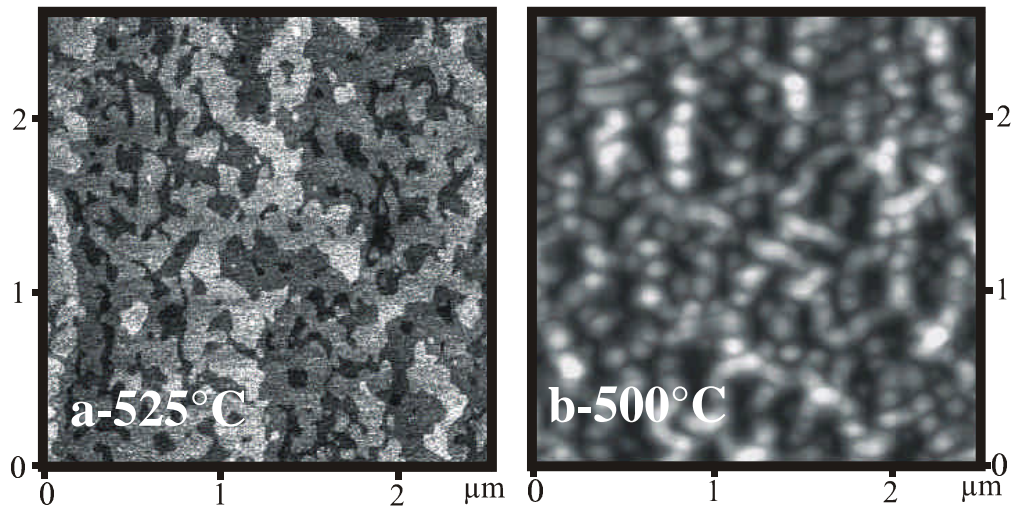


Abbildung 4.44: Innere GaAs-Grenzflächen von Strukturen, die bei einem V/III-Verhältnis von 4 hergestellt wurden. Das Wachstum wurde bei a für 40 Sekunden, die bei b für 120 Sekunden unterbrochen. Die z-Skala in Bild a beträgt 0,7nm, die in Bild b aber **20nm**!

Situation eine andere, da schon die Oberflächendimere in $[011]$ -Richtung verlaufen.

Eine Absenkung der Wachstumstemperatur von 675°C auf 525°C bei einem konstanten V/III-Verhältnis von 20 bewirkt also eine Zunahme der makroskopischen Rauigkeit und schließlich einen Übergang zu anisotropen, dreidimensionalen Strukturen.⁴³ Durch einer Verkleinerung des V/III-Verhältnisses auf vier kann jedoch auch bei 525°C eine glatte Morphologie erreicht werden, wie Abbildung 4.44a zeigt. Die Grenzfläche könnte man entweder als verzweigte, monolagige Insel- oder stark durchbrochene Terrassen-Struktur beschreiben – die Tendenz zum Wachstum von Inseln auf Inseln ist jedenfalls praktisch vollständig unterdrückt.⁴⁴ Dies kann einerseits mit einer Erhöhung der Oberflächendiffusivität, andererseits mit der Ausbildung einer anderen Oberflächenrekonstruktion bei diesem niedrigeren V/III-Verhältnis zusammenhängen, wobei die Rekonstruktion natürlich wiederum eng mit der Diffusivität verknüpft ist. Reduziert man im Übrigen bei 525°C die Wachstumsgeschwindigkeit auf ein Viertel (unter Beibehaltung des V/III-Verhältnisses von 20), so erreicht man schon eine wesentliche Ausglättung der Grenzfläche, es findet aber immer noch Wachstum von Inseln auf Inseln statt, so dass sich eine relativ regelmäßige Struktur aus drei Monolagen hohen Inseln mit einem Basisdurchmesser von etwa $1\mu\text{m}$ ergibt. Da die Rekonstruktion im Wesentlichen vom V/III-Verhältnis bestimmt sein sollte, spricht dieses Ergebnis für den vorrangigen Einfluss der Diffusivität, bzw. der Wachstumskinetik auf die Grenzflächenmorphologie.

Bei noch tieferen Wachstumstemperaturen lässt sich auch bei niedrigem V/III-Verhältnis keine glatte Grenzfläche mehr erzielen, wie in Abbildung 4.44b zu sehen ist. Die dort abgebildete Probe wurde bei 500°C abgeschieden, zeigt aber trotz einer Unterbrechungszeit von 120 Sekunden eine extrem raue Grenzfläche mit bis zu 20nm hohen Inseln. Die Ursache dafür ist wohl, dass man sich hier schon in einem Temperaturbereich befindet, in dem keine inkongruente Verdampfung von Arsen aus

⁴³Man vergleiche dies mit dem Verlauf der RMS-Rauigkeiten der identischen, aber auf vizinalen Substraten abgeschiedenen Strukturen, der in Abbildung 4.31 dargestellt ist. Bei 525°C ergeben sich dort extrem glatte Grenzflächen.

⁴⁴Auf die zeitliche Dynamik solcher Grenzflächen und die sich ergebenden optischen Eigenschaften von Quantentöpfen wird in Kapitel 4.4.2 noch eingegangen.

dem GaAs-Kristall mehr stattfindet [153], das bei höheren Temperaturen unbedingt benötigte Überangebot von Arsen hier also zu einem dreidimensionalen Wachstum führt.

Neben dem großen Einfluss der Wachstumstemperatur auf die makroskopische Grenzflächenstruktur hat sie aber auch einen starken Effekt auf die mesoskopische Rauigkeit dieser Grenzflächen. Im Vergleich zu der 625°C-Probe (Abbildung 4.43b) sind bei 675°C die Inselchen größer und weit weniger dicht (Abbildung 4.43a). Dadurch treten einige Effekte deutlich zu Tage. Die nun etwa 30nm großen Inselchen halten einen minimalen Abstand zur nächsten „abwärts-“ Stufenkante ein. Dies hat zur Folge, dass sich ein etwa 70nm breites Inselchen-freies Band entlang Stufenkanten ausbildet und dass eine (makroskopische) Insel erst ab einer Mindestgröße von etwa 160nm Inselchen auf ihrer Oberfläche „trägt“. Sehr deutlich wird etwa an Terrassenkanten, dass die Höhe der Inselchen und der Stufe übereinstimmen, die Inselchen also eine Monolage hoch sind.

Geht man zu 575°C Wachstumstemperatur (Abbildung 4.43c) über, so ist die Inselchengröße gegenüber 625°C schon deutlich verringert, die individuellen Größen der sehr dichten Inselchen kaum mehr messbar. Bei 550°C und 525°C (Abbildung 4.43d und e) schließlich ist praktisch keine mesoskopische Rauigkeit mehr detektierbar, wenn dies auch wegen der stärkeren unterliegenden makroskopischen Rauigkeit nicht so deutlich wird. Aber auch auf der mit einem V/III-Verhältnis von vier bei 525°C abgeschiedenen, makroskopisch glatten Grenzfläche in Abbildung 4.44a sind keine Inselchen vorhanden. Die Rauigkeit auf den Terrassen ist mit der der bei 500°C überwachsenen Probe aus Abbildung 4.8b oder 4.42c durchaus vergleichbar.

Die Bildung der mesoskopischen Inseln an der GaAs-Grenzfläche kann also durch eine tiefe Wachstumstemperatur unterdrückt werden. Gleichzeitig kann durch ein niedriges V/III-Verhältnis die bei tiefen Temperaturen zunächst unbefriedigend hohe makroskopische Rauigkeit der Grenzfläche minimiert werden. Wie in Kapitel 4.4.2 noch deutlich wird, ist eben dies der Weg, der auch für die optischen Eigenschaften von Quantentöpfen zu hervorragenden Ergebnissen führt.

Mesoskopische Rauigkeit von (GaIn)As Grenzflächen

Die optischen Eigenschaften von Quantentöpfen werden selbstverständlich von zwei Grenzflächen bestimmt. Da bisher nur GaAs-Grenzflächen behandelt wurden, soll hier nun noch kurz auf die mesoskopische Rauigkeit von (GaIn)As→AlAs-Grenzflächen eingegangen werden. Die makroskopische Struktur dieser Grenzflächen und ihre zeitliche Entwicklung bei verschiedenen Temperaturen wird dann im folgenden Kapitel 4.4.2 in direktem Zusammenhang mit den zugehörigen optischen Messungen behandelt.

Die AFM-Aufnahme einer freigelegten (GaIn)As-Grenzfläche, die bei 625°C (mit V/III=20) abgeschieden wurde ist in Abbildung 4.45a zu sehen. Der Struktur Aufbau entspricht Abbildung 4.26a, die Wachstumsunterbrechung t_2 an der betrachteten Grenzfläche betrug 40 Sekunden. Die mesoskopische Struktur ist sehr deutlich präsent, die Inselchen sind wesentlich größer und viel weniger dicht als an der vergleichbaren GaAs-Grenzfläche (Abb. 4.43b). Mit etwa 40nm Durchmesser sind sie sogar größer als an der bei 675°C abgeschiedenen GaAs-Grenzfläche (Abb. 4.43a), auch weisen sie eine geringere Dichte auf. Also spielt auch das Material an der Grenzfläche eine wesentliche Rolle bei der Ausbildung der mesoskopischen Struktur. Der Einfluss der nur 11% Indium in der Schicht könnte auf einer unterschiedlichen Oberflächendiffusivität oder auch der Verspannung des Materials gegen das Substrat beruhen. Da diese Inselchenbildung aber ein bisher unbeschriebenes Phänomen darstellt, kann über die physikalischen Hintergründe hier nur spekuliert werden.

Sind die Inselchen auf (GaIn)As bei 625°C auch noch sehr groß, so reicht eine Absenkung der Wachstumstemperatur um 100°C bei gleichzeitiger Verringerung

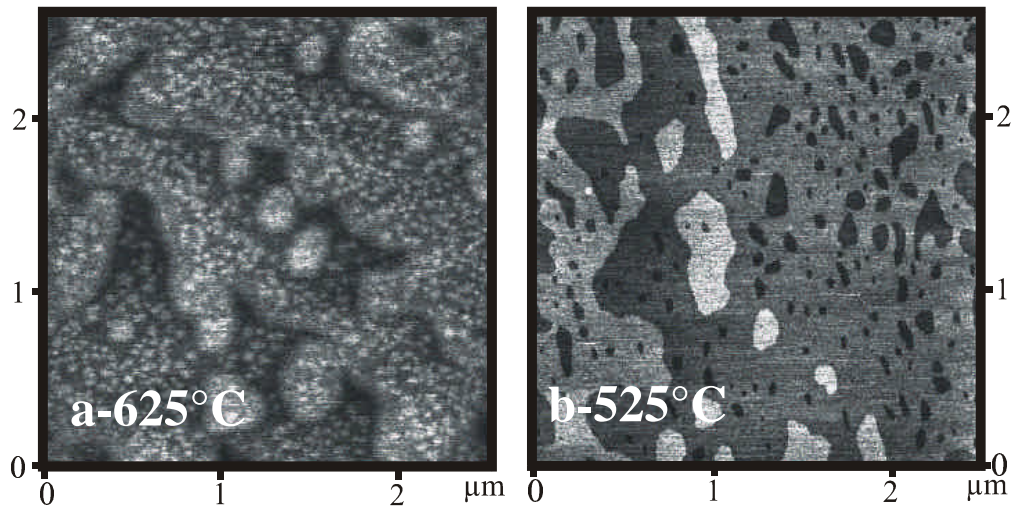


Abbildung 4.45: Innere (GaIn)As-Grenzflächen von Proben, die bei 625°C und bei 525°C bei V/III-Verhältnissen von 20 bzw. 4 und mit Wachstumsunterbrechungszeiten von 40 bzw. 120 Sekunden abgeschieden wurden. Die z-Skala ist 0,7nm für beide Aufnahmen.

des V/III-Verhältnisses auch hier aus, um sie zum Verschwinden zu bringen, wie Abbildung 4.45b beweist. Sie zeigt die für 120 Sekunden wachstumsunterbrochene (GaIn)As-Grenzfläche einer bei 525°C abgeschiedenen Schicht nach Abb. 4.26a. Die Grenzfläche ist extrem glatt (womit nicht die sehr geringe Fehlorientierung gemeint ist) und die Rauigkeit auf den Terrassen entspricht auch hier der Rauigkeit der bei 500°C überwachsenen Probe in Abbildung 4.42c. Die makroskopische Struktur einer bei 525°C mit einem V/III-Verhältnis von 20 abgeschiedenen (GaIn)As-Grenzfläche gleicht im Übrigen sehr stark der Morphologie der vergleichbaren GaAs-Grenzfläche in Abbildung 4.43e.

4.4.2. Korrelation optischer und struktureller Eigenschaften

Die Struktur innerer Grenzflächen soll nun an geeigneten Strukturen mit den optischen Eigenschaften von Quantentöpfen verglichen werden, wie dies für auf vizinalen Substraten abgeschiedene Proben in Kapitel 4.3.2 durchgeführt wurde. Natürlich muss man sich auch hier Gedanken machen, inwieweit die Struktur der Grenzflächen der Quantentöpfe mit der Morphologie der für die AFM-Untersuchung freigelegten Grenzflächen übereinstimmt, da dabei verschiedene Materialien zum Einsatz kommen. Kann man für die makroskopische Struktur aufgrund deren langsamer Dynamik davon ausgehen, dass die verschiedenen Grenzflächen übereinstimmen, so legen, wie schon auf Seite 90 diskutiert, die Ergebnisse optischer Experimente nahe, dass dies auch auf die mesoskopische Struktur zutrifft. Dies wird im Folgenden, besonders an den Proben im Materialsystem (GaIn)As/GaAs, deutlich werden. Zunächst sollen aber die optischen Eigenschaften von (AlGa)As/GaAs Quantentöpfen behandelt werden.

(AlGa)As/GaAs Quantentöpfe

Auf exaktem Substrat abgeschiedene (AlGa)As-Schichten weisen wesentlich höhere Dotierungen auf als unter identischen Bedingungen auf 2° fehlorientiertem

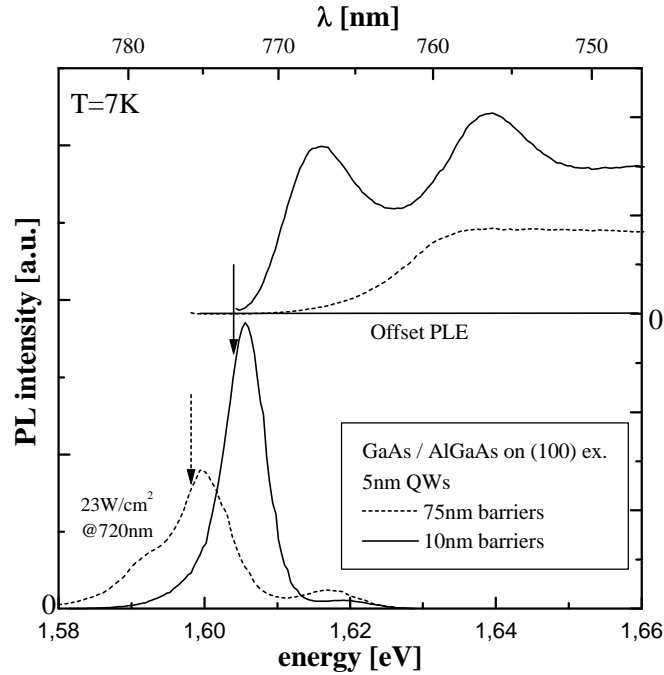


Abbildung 4.46: PL- und PLE-Spektren von auf exakten Substraten abgeschiedenen (AlGa)As/GaAs MQWs. Die Topfbreiten betragen 5nm, der Effekt der unterschiedlichen Barrierendicken von 10nm und 75nm tritt sehr deutlich hervor.

Substrat deponierte Schichten [120]. Diese in der MOVPE unvermeidbare Dotierung sollte sich für exaktes Substrat bei den gewählten Wachstumsparametern auf etwa $p=2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ belaufen [147] (während sie auf vizinalen Substrat nur $p=4 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$ beträgt). Dies hat eine starke Modulationsdotierung der Quantentöpfe zur Folge, was die optischen Eigenschaften entscheidend beeinflusst.

Die nun hier betrachteten Proben sind – bis auf die Abscheidung auf exaktem Substrat – mit den auf Seite 74 beschriebenen auf vizinalen Substrat abgeschiedenen Proben identisch (Skizze in Abbildung 4.25a). Dort wurde auch schon erwähnt, dass für beide Quantentopfdicken von 10nm und 5nm neben den Proben mit 75nm (AlGa)As-Barrierendicke auch Proben mit dünneren, 7,5nm bzw. 10nm dicken Barrieren abgeschieden wurden, um den negativen Einfluss der Modulationsdotierung zu mildern. War bei den vizinalen Proben mit ihrer niedrigen Barrierendotierung der Einfluss unterschiedlicher Barrierendicken nicht sehr ausgeprägt, so haben diese bei exaktem Substrat einen gravierenden Einfluss auf die optischen Eigenschaften. Dies wird an den in Abbildung 4.46 dargestellten PL- und PLE-Spektren deutlich. Diese stammen von zwei Proben mit einer identischen Topfbreite von 5nm und identischen Wachstumsunterbrechungszeiten von $t_1=0$ und $t_2=20\text{sec}$, aber unterschiedlichen Barrierendicken von 10nm bzw. 75nm. Während das PL-Spektrum der Probe mit dünnen Barrieren recht schmal ist und das PLE-Spektrum die zwei ausgeprägten Resonanzen der exzitonen e_1hh_1 - und e_1lh_1 -Übergänge zeigt, ist das PL-Spektrum der Probe mit dickeren Barrieren wesentlich breiter und das PLE-Spektrum zeigt keinerlei *Peak*, sondern nur eine ausgeschmierte Absorptionskante. Der Abstand dieser Kante zum PL-*Peak* beträgt etwa 30meV, was sich recht gut mit dem für diese Struktur berechneten *Moss-Burstein-shift* von 34meV deckt [140]. Bei den Proben mit dicken Barrieren sind die optischen Eigenschaften also im Wesentlichen durch die starke Modulationsdotierung bestimmt. Ein möglicher Einfluss der

der Theorie von Yang und Wilkinson [82, 83] vorausgesagten Wertes beträgt (wenn auch nicht 7meV mehr), lässt aber vermuten, dass hier auch ein *Moss-Burstein-shift* eine Rolle spielt. Für die Proben mit 10nm Topfbreite weicht der *Stokes-shift* aber nur um 2meV vom theoretisch vorhergesagten Wert ab. Ob dies von einer eventuell nicht-Gauß'schen Unordnung, von den prinzipiellen Schwächen dieser Theorie oder von den dotierten Barrieren verursacht ist, lässt sich hier nicht entscheiden.

Es gibt nun mehrere Möglichkeiten, warum die durchaus stark veränderte Morphologie der zweiten Grenzfläche (man betrachte die AFM-Aufnahmen der Grenzflächen aus Abbildung 4.40 und 4.41) keinen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der (AlGa)As/GaAs-Quantentöpfe haben kann:

- Die Modulationsdotierung bewirkt einen Ladungstransfer in den Quantentopf, wodurch entweder die vorhandene Unordnung abgeschirmt wird oder aber der Einfluss der Unordnung an der Grenzfläche durch den *Moss-Burstein-shift* „überdeckt“ wird.
- Die (unveränderte) erste, die (AlGa)As→GaAs-Grenzfläche, deren Morphologie nicht bekannt ist, bestimmt durch ihre möglicherweise große Rauigkeit die optischen Eigenschaften des Quantentopfes, so dass der Einfluss der veränderten Morphologie der zweiten Grenzfläche unerheblich wird.
- Die (unveränderte) *mesoskopische* Rauigkeit und nicht die veränderte *makroskopische* Rauigkeit (siehe voriges Kapitel 4.4.1) der Grenzflächen ist für die optischen Eigenschaften der Quantentöpfe verantwortlich.

Welches der Szenarien zutrifft, oder gar welche Szenarien einen kombinierten Einfluss haben, lässt sich hier nicht entscheiden. Das Materialsystem (AlGa)As/GaAs weist also für die optische Untersuchung der auf exaktem Substrat abgeschiedenen Proben entscheidende Nachteile auf.

Die Untersuchung von (GaIn)As/GaAs-Quantentöpfen ist hingegen sehr vielversprechend, denn hier liegt keine Modulationsdotierung vor und beide Grenzflächen sind – wenn auch an unterschiedlichen Proben – prinzipiell zugänglich (mit den schon ausführlich diskutierten Vorbehalten).

(GaIn)As/GaAs Quantentöpfe

Wie sehr die optischen Eigenschaften auch von auf exaktem Substrat abgeschiedenen Proben von der Grenzflächenmorphologie bestimmt sein können, wird an den im Folgenden untersuchten (GaIn)As/GaAs-Proben deutlich werden. Man kommt dabei zu dem überraschenden Ergebnis, dass eine veränderte makroskopische Grenzflächenmorphologie bei keiner der gewählten Wachstumstemperaturen die optischen Eigenschaften bestimmt, sondern dass vielmehr die mit der Abscheidungstemperatur variierende mesoskopische Rauigkeit sehr eng mit den optischen Eigenschaften verknüpft ist.

Alle hier betrachteten Proben weisen den in Abbildung 4.26a oder b skizzierten Aufbau auf. Die $(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)\text{As}$ Quantentöpfe sind 3,8nm dick und enthalten etwa $x=11\%$ Indium. Die Wachstumsparameter Temperatur, V/III-Verhältnis und Wachstumsunterbrechungen wurden variiert und sind im jeweiligen Abschnitt genannt. Die Wachstumsgeschwindigkeit für GaAs betrug in allen Fällen etwa $1,1\mu\text{m/h}$.

Wachstum bei 625°C Die bei 625°C und einem V/III-Verhältnis von 20 auf exaktem Substrat abgeschiedenen (GaIn)As-Grenzflächen zeigen eine recht ähnliche Dynamik wie die entsprechenden GaAs-Grenzflächen in Abbildung 4.40 und 4.41. In Abbildung 4.48a-e sind die AFM-Aufnahmen der freigelegten (GaIn)As→AlAs-Grenzflächen ohne, nach 5, 10, 20 und nach 40 Sekunden Wachstumsunterbrechung

dargestellt. Die erste Grenzfläche war jeweils kontinuierlich gewachsen. Die Grenzflächen zeigen neben einer bei allen Proben unveränderten mesoskopischen Rauigkeit mit Inselchen von etwa 40nm Durchmesser (vgl. Abb. 4.45a) eine mit steigender Unterbrechungszeit sich verringernde makroskopische Rauigkeit, die man an einer Vergrößerung der typischen Inseldurchmesser oder der Ausglättung der Terrassenkanten-Struktur festmachen kann. Ein wesentlicher Unterschied zu den exakt orientierten GaAs-Grenzflächen ist, dass bei (GaIn)As auch die Probe ohne Wachstumsunterbrechung in Abbildung 4.48a schon eine deutliche, definierte Monolagenstruktur mit Inseldurchmessern von etwa 90nm aufweist, ganz im Gegensatz zur entsprechenden GaAs-Probe in Abbildung 4.40a, deren Struktur sehr feingliedrig ist. Auch sind bei der (GaIn)As-Probe die mesoskopischen Inselchen schon deutlich sichtbar. Die typischen makroskopischen Inselgrößen steigen dann von etwa 150nm für 5 Sekunden Unterbrechungszeit über 200nm für 10 Sekunden und 250nm für 20 Sekunden Unterbrechung auf etwa 320nm bei einer Wachstumsunterbrechung von 40 Sekunden an. Diese (sicher recht groben) Werte sind alle etwa 30 bis 40 nm größer als die entsprechenden GaAs-Inseldurchmesser. Dies bestätigt den optischen Eindruck, dass auch die Stufenkanten für die (GaIn)As-Grenzflächen etwas weniger verschlungen sind als die der GaAs-Grenzflächen mit gleicher Wachstumsunterbrechung, die Dynamik auf (GaIn)As also etwas schneller ist als auf GaAs.⁴⁶ Die unterschiedlichen Fehlorientierungen der Proben erschweren einen solchen Vergleich natürlich nicht unerheblich.

Die sich aus den PL- und PLE-Spektren dieser Proben ergebenden optischen Daten sind in Abbildung 4.49 aufgetragen. Die PL-Anregung bei dieser Messung geschah bei 825nm, was bei den vizinalen Proben in Kapitel 4.3.2 zu einer starken Intensivierung des zusätzlichen niederenergetischen *Peaks* führte (zu dessen Interpretation siehe Seite 80). Es besteht also die Möglichkeit, dass das hier gemessene PL-Signal aus den zu *einem Peak* verschmolzenen exzitonischen und niederenergetischen Übergängen zusammengesetzt ist (allerdings ist die *Peak-Form* Gauß'sch). Bei Anregung mit $\lambda=840\text{nm}$ wären die PL-Linienbreiten und auch *Stokes-shifts* möglicherweise etwas niedriger und vielleicht auch etwas systematischer ausgefallen. Man sieht jedoch, dass sowohl die *Stokes-shifts* als auch die PL- und die PLE-Linienbreiten für alle diese Proben innerhalb von 1meV übereinstimmen. Wie schon bei den auf exaktem Substrat abgeschiedenen (AlGa)As/GaAs-Proben bewirkt die recht gravierende Umstrukturierung der Grenzflächen in der Wachstumsunterbrechung keine merkliche Änderung der optischen Eigenschaften. Im Gegensatz zur Situation bei (AlGa)As/GaAs kann man aber hier einige wichtige Schlüsse ziehen:

Die (GaIn)As-Proben weisen keine Modulationsdotierung auf, die die optischen Eigenschaften beeinflussen könnte. Die Werte für den Stokes-shift liegen denn auch auf der nach der Theorie von Yang und Wilkinson [82,83] zu erwartenden Gerade, was eine Gauß'sche Unordnung nahelegt. Die Morphologie der ersten Grenzfläche ist von der GaAs→AlAs-Grenzfläche in Abbildung 4.40 bekannt. Diese ist für die kontinuierlich abgeschiedene Probe zwar recht feingliedrig, aber nicht besonders rau. Auch wurde zum Vergleich eine Probe hergestellt, bei der an *beiden* Grenzflächen eine 40-sekündige Wachstumsunterbrechung erfolgte, deren makroskopische Morphologie an beiden Grenzflächen also recht glatt sein sollte. Wie jedoch Abbildung 4.49 zeigt, bewirkt dies keine Änderung der optischen Eigenschaften.

Es bleibt also nur noch die naheliegende Schlussfolgerung, dass die bei allen Proben unveränderte mesoskopische Inselchenstruktur an den Grenzflächen die optischen Eigenschaften bestimmt.

⁴⁶ Allerdings ist der Unterschied in der Dynamik wohl wesentlich kleiner als der Unterschied bei vizinalen Substraten in Abbildung 4.29. Die RMS-Rauigkeit war dort für (GaIn)As-Grenzflächen fast doppelt so groß wie für die GaAs-Grenzflächen.

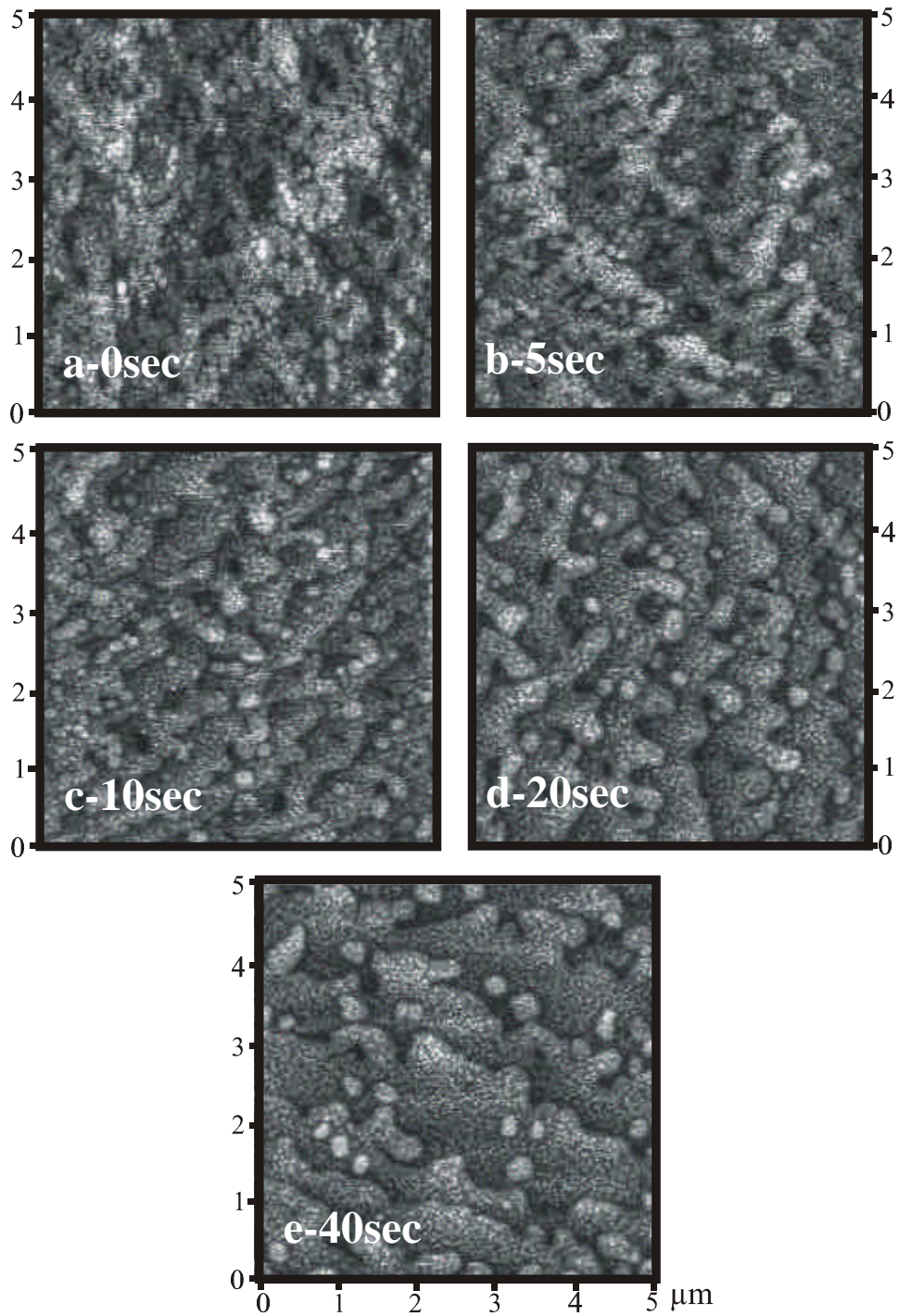


Abbildung 4.48: AFM-Aufnahmen der inneren (GaIn)As \rightarrow AlAs-Grenzflächen von bei 625°C auf exakten Substraten abgeschiedenen Proben. Die Wachstumsunterbrechung an der betrachteten Grenzfläche wurde variiert und ist jeweils angegeben. Die erste Grenzfläche der 3,8nm dicken Schichten wurde kontinuierlich gewachsen. Die z-Skala beträgt 0,7nm.

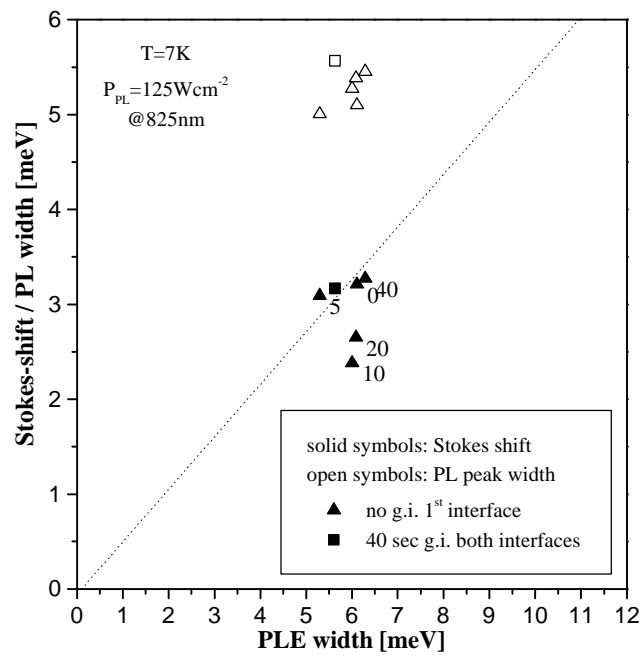


Abbildung 4.49: Optische Parameter der bei 625°C auf exaktem Substrat abgeschiedenen (GaIn)As/GaAs-Proben. Das V/III-Verhältnis war 20, die erste Grenzfläche wurde kontinuierlich gewachsen und die Wachstumsunterbrechung an der zweiten Grenzfläche variiert. Zum Vergleich dient eine Probe mit je 40 Sekunden Wachstumsunterbrechung vor *und* nach dem Quantentopf.

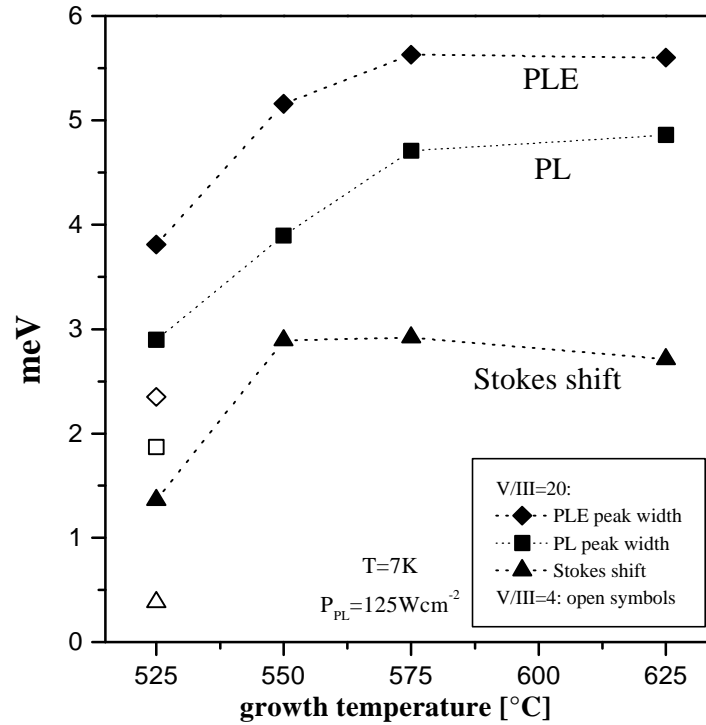


Abbildung 4.50: Parameter der optischen Spektren von (GaIn)As/GaAs-Quantentöpfen, die auf exaktem Substrat bei verschiedenen Temperaturen abgeschieden wurden. Die Wachstumsunterbrechungen waren je 40 Sekunden vor und nach dem Topf. Man vergleiche mit der Struktur der ersten Grenzflächen in Abbildung 4.43b-e und 4.44a!

Variation der Wachstumstemperatur Wie im Abschnitt 4.4.1 diskutiert, hat eine Absenkung der Wachstumstemperatur bei einem konstantem V/III-Verhältnis von 20 eine makroskopische Aufrauung, aber eine starke Verminderung der mesoskopischen Rauigkeit der GaAs-Grenzfläche zur Folge. Welche Auswirkung eine Absenkung der Wachstumstemperatur auf die optischen Eigenschaften eines Quantentopfes hat, wurde an einer Serie von (GaIn)As/GaAs Strukturen nach Abbildung 4.26b untersucht. Hier wurde bei konstantem V/III-Verhältnis von 20 und Unterbrechungszeiten von je 40 Sekunden vor und nach dem Quantentopf die Wachstumstemperatur zwischen 525°C und 625°C variiert. Die GaAs→AlAs-Grenzflächen der Proben sind in Abbildung 4.43 zu sehen (Abb. 4.43b stellt die äquivalente Grenzfläche einer „einfachen Grenzflächenstruktur“ dar, Abb. 4.43c-e sind an den hier optisch untersuchten Proben aufgenommen).

Die Parameter der optischen Spektren der Proben sind in Abbildung 4.50 dargestellt. Die Proben mit 575°C und 625°C Wachstumstemperatur haben ähnliche optische Charakteristiken, bei 550°C ist eine Reduzierung in den Linienbreiten feststellbar, die sich dann zu 525°C fortsetzt und mit einem stark verminderten *Stokes-shift* verbunden ist.

Dieses Ergebnis liefert einen eindeutigen Hinweis, dass für Proben, die auf exaktem Substrat abgeschieden sind, die optischen Eigenschaften vorrangig von der mesoskopischen Unordnung und nicht von der makroskopischen Unordnung der Grenzflächen bestimmt sind. Denn sowohl der *Stokes-shift*, als auch die *PL*- und die *PLE*-Linienbreite zeigen bei tiefen Wachstumstemperaturen wesentlich geringere Werte

als bei hohen Temperaturen, obwohl die makroskopische Grenzflächenmorphologie bei tiefen Temperaturen viel rauer ist! Man vergleiche die makroskopische Grenzflächenstruktur der beiden Proben mit 625°C und 525°C Wachstumstemperatur in Abbildung 4.43b und e. Erstere weist geschlossene Terrassen mit relativ glatten Rändern und wenige, große Monolagen-Inseln auf, letztere ist eine Wall- und Grabenstruktur mit sieben Monolagen tiefen Gräben. Trotzdem weist die 525°C-Probe einen lediglich halb so großen *Stokes-shift*, eine um 40% niedrigere PL- und eine um 30% reduzierte PLE-Linienbreite auf.

Die optischen Eigenschaften sind also eng mit der im AFM detektierbaren Rauigkeit verknüpft, was deutlich macht, dass die AFM-Spitze eine dem Exziton sehr ähnliche lokale Sonde darstellt – ist die mesoskopische Rauigkeit im AFM nicht mehr detektierbar, so verbessern sich auch die optischen Eigenschaften der Proben. Dies kann man noch etwas genauer fassen:

Die mesoskopische Inselstruktur ist bei 550°C Wachstumstemperatur im AFM schon nicht mehr sichtbar, trotzdem weist die 525°C-Probe noch wesentlich „bessere“ optische Parameter auf als die 550°C-Probe, obwohl deren makroskopische Grenzflächenstruktur deutlich weniger rau als die der 525°C-Probe ist. Dies deutet darauf hin, dass die mesoskopische Rauigkeit auf der 550°C Probe zwar im AFM nicht mehr detektiert wird, sich aber immer noch negativ auf die Optik auswirkt. Die für die Exzitonen noch relevante Rauigkeitsskala (bevor die Mittelung über die energetische Unordnung durch Mikrorauigkeit eintritt) scheint also etwas kleiner zu sein als die in dieser Methode noch detektierbare Rauigkeit im AFM. Dies ist durchaus realistisch, da die an Stufenkanten realisierbare Auflösung im AFM etwa 15nm und der Bohr’sche Radius eines Exzitons etwa 10nm beträgt.

In Abbildung 4.44a wurde deutlich, dass sich die makroskopische Unordnung der bei 525°C deponierten Grenzfläche durch eine Reduktion des V/III-Verhältnisses noch entscheidend verringern lässt. Die optischen Eigenschaften dieser bei einem V/III-Verhältnis von vier abgeschiedenen Probe mit je 40 Sekunden Wachstumsunterbrechung sind im Diagramm 4.50 ebenfalls eingetragen und stellen gegenüber der bei 625°C deponierten Schicht gewissermaßen einen Quantensprung dar: der *Stokes-shift* konnte auf 20% und die optischen Linienbreiten auf etwa 40% des ursprünglichen Wertes gesenkt werden. Dies konnte allein durch die Optimierung der Grenzflächenmorphologie erreicht werden, die die hier entwickelte neuartige Methode erstmals in dieser Form zugänglich macht.

Wachstum bei 525°C und V/III=4 Im Folgenden sollen nun solche „optimierten“ Proben betrachtet werden, die bei 525°C und mit einem V/III-Verhältnis von vier mit verschiedenen Wachstumsunterbrechungen abgeschieden wurden. Die strukturellen Eigenschaften der inneren Grenzflächen werden analysiert und mit den optischen Charakteristika korreliert.

Alle Proben haben einen Aufbau nach Abbildung 4.26b, wobei t_1 und t_2 jeweils identisch mit 0, 10, 40 bzw. 120 Sekunden gewählt sind. In Abbildung 4.51 sind die AFM-Aufnahmen der freigelegten inneren GaAs→AlAs Grenzflächen der Strukturen dargestellt. Wie bei 625°C (vgl. Abb. 4.40 und 4.41) zeigt sich auch hier eine sehr starke Veränderung der Morphologie mit steigender Wachstumsunterbrechungszeit, ganz im Gegensatz zu den bei hoher Temperatur gewachsenen Proben ist aber eine mesoskopische Rauigkeit an keiner der betrachteten Grenzflächen detektierbar.

Die kontinuierlich gewachsene Grenzfläche zeigt eine sehr feingliedrige Struktur, bei der aber in höherer Vergrößerung durchaus noch Monolagenstrukturen sichtbar werden. Nach 10 Sekunden hat sich eine Struktur aus stark in ihrer Größe variierenden, zwischen 20nm und 250nm großen, oft sehr verzweigten Inseln gebildet. Auch Inseln auf Inseln kann man hier vereinzelt beobachten. Die Grenzfläche mit 40 Sekunden Unterbrechungszeit zeigt eine stark zergliederte Terrassen-Struktur,

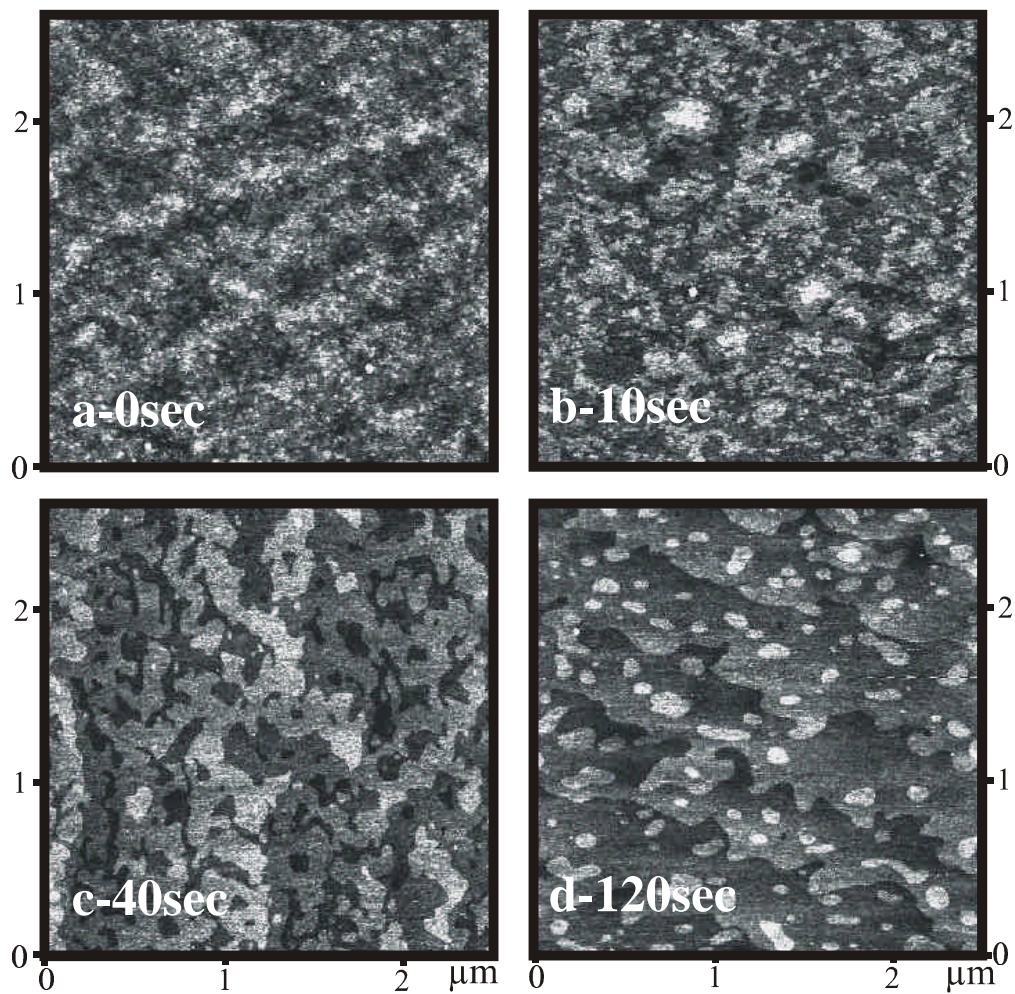


Abbildung 4.51: AFM-Aufnahmen von freigelegten inneren GaAs→AlAs-Grenzflächen. Die Proben wurden auf exakten Substraten bei 525°C und einem V/III-Verhältnis von 4 abgeschieden. Die Wachstumsunterbrechungszeit an der betrachteten Grenzfläche wurde variiert und ist jeweils angegeben. Die z-Skala beträgt für alle Bilder 0,7nm.

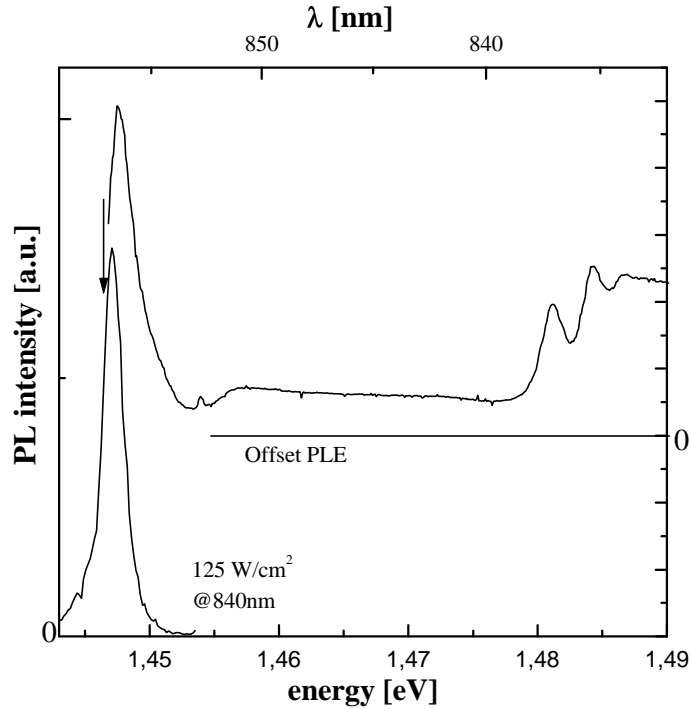


Abbildung 4.52: PL- und PLE-Spektren eines bei 525°C mit einem V/III-Verhältnis von vier auf exaktem Substrat abgeschiedenen (GaIn)As/GaAs Quantentopfes ($d=3,8\text{nm}$, $x_{\text{In}}=11\%$) in linearer Achsenskalierung.

die nur wenige isolierte Inseln aufweist. Nach 120 Sekunden Wachstumsunterbrechung sind die Terrassen praktisch geschlossen und die Terrassenkanten weit weniger verschlungen. Die recht zahlreichen Inseln haben einen Durchmesser von im Mittel etwa 120nm und weisen eine recht isotrope Form auf. Die entsprechende (GaIn)As \rightarrow AlAs Grenzfläche einer Struktur nach Abbildung 4.26a (mit $t_1=120\text{sec}$) war schon in Abbildung 4.45b dargestellt und ist aufgrund ihrer praktisch verschwindenden Fehlorientierung nur schwer mit der GaAs-Grenzfläche in Abbildung 4.51d vergleichbar. Die Tendenz zur Inselbildung scheint aber bei (GaIn)As im Vergleich zu GaAs weniger ausgeprägt zu sein.

Die optischen Eigenschaften eines Quantentopfes mit jeweils 120 Sekunden Wachstumsunterbrechung an beiden Grenzflächen sollen im Folgenden analysiert werden. Die PL- und PLE-Spektren sind in Abbildung 4.52 dargestellt. Sie haben sehr große Ähnlichkeit mit den in 4.36 abgebildeten Spektren der bei 625°C auf vizinalem Substrat ohne Wachstumsunterbrechung abgeschiedenen Probe. Allerdings sind bei der 525°C-Probe die *Peaks* noch schärfer ausgeprägt, was auch die Doppelstruktur des e_1lh_1 -Überganges sehr deutlich zu Tage treten lässt. Diese Doppelstruktur könnte durch Monolagenfluktuationen in der Topfbreite hervorgerufen sein, die mit den in Abbildung 4.51d sichtbaren makroskopischen Inseln an der Grenzfläche erklärt werden könnte⁴⁷ – man berechnet für die Übergänge eine Differenz von 2,5meV, die tatsächliche Aufspaltung beträgt 3,0meV. Diese zunächst naheliegende Erklärung muss jedoch verworfen werden, denn auch die bei 525°C kontinuierlich gewachsene Probe zeigt diese sehr deutliche Doppelstruktur, obwohl ihre innere Grenzfläche in Abbildung 4.51a keine ausgeprägten Monolagenstrukturen aufweist. Entscheidender ist

⁴⁷ Allerdings ist dies vor allem eine Frage der *Korrelation* von erster und zweiter Grenzfläche des Quantentopfes, wie im Folgenden noch diskutiert werden wird.

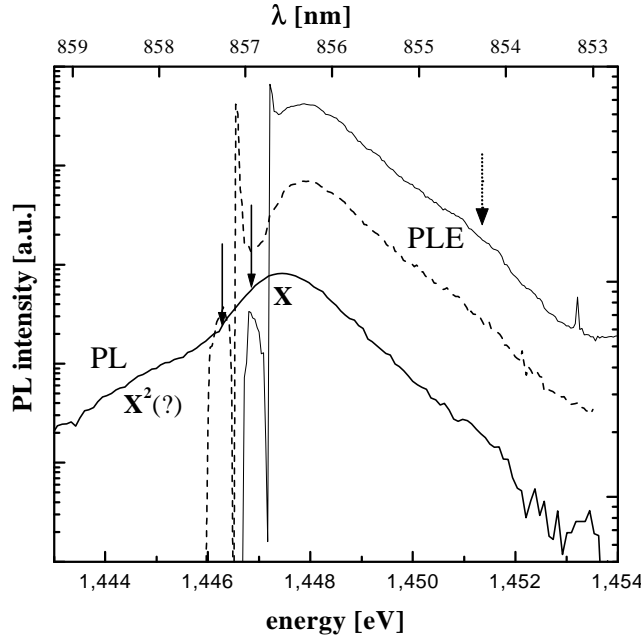


Abbildung 4.53: PL- und PLE-Spektren eines bei 525°C mit einem V/III-Verhältnis von vier auf exaktem Substrat abgeschiedenen (GaIn)As/GaAs Quantentopfes ($d=3,8\text{nm}$, $x_{\text{In}}=11\%$) in logarithmischer Achsenskalierung. Die Detektion erfolgte für die beiden PLE-Spektren bei verschiedenen Wellenlängen. Die Detektion des gestreuten Laserlichts erfolgte mittels eines eingebrachten Graufilters. Auf die Bezeichnungen wird im Text Bezug genommen.

jedoch, dass diese Doppelstruktur auch bei der bei 625°C auf vizinalen Substrat abgeschiedenen Probe auftritt (vgl. Abb. 4.36), bei der Monolagenfluktuationen der Topfbreite auf Skalen, die größer als der Exzitonendurchmesser von etwa 20nm sind, ausgeschlossen werden können. Wie in diesem Zusammenhang schon auf Seite 80 diskutiert, bleibt also die Ursache der Doppelstruktur ungeklärt, könnte aber durch eine Kopplung des (erlaubten) e_1hh_1 - mit dem (verbotenen) e_1hh_2 -Übergang hervorgerufen sein.

Der e_1hh_1 -Übergang zeigt in der PLE keine deutliche Aufspaltung, obwohl man dies von der Inselstruktur der Grenzfläche in 4.51d eventuell erwarten könnte und die Linienbreite mit 2,5meV kleiner als die berechnete Monolagenaufspaltung von etwa 3,8meV ist. Der in Abbildung 4.52 bei 1453,2meV sichtbare *Peak* ist eine Raman-Linie, die sich mit der Detektionswellenlänge verschiebt.

In der logarithmischen Darstellung der Spektren in Abbildung 4.53 deutet sich sehr schwach ein zweiter, höherenergetischer *Peak* in der Flanke der PLE-Spektren an (durch gepunkteten Pfeil gekennzeichnet). Zunächst überraschend ist das exponentielle Profil dieser Flanke, das aber noch diskutiert werden wird. In logarithmischer Auftragung wird auch die schon bei den vizinalen Substraten in Kapitel 4.3.2 diskutierte Doppelpeakstruktur der Photolumineszenz (PL) deutlicher, wobei der niederenergetische *Peak* (als „X²(?)“ gekennzeichnet) auch hier bei anderen Anregungsbedingungen (andere Anregungswellenlänge oder -intensität) stark an Intensität gegenüber dem freien Exziton („X“) gewinnen kann. Wie schon auf Seite 80 dargestellt, ist dieser Effekt auch von Martelli et al. an unterschiedlichen (GaIn)As Quantentöpfen beobachtet und gebundenen Exzitonen zugeschrieben worden, die durch „photoassistierte Grenzflächenrauigkeit“ lokalisiert werden [150]. Aber auch

ein von diesen Autoren verworfener biexzitonicer Übergang erscheint nicht unwahrscheinlich (daher die gewählte Bezeichnung).

Zwei weitere Punkte sollen noch anhand von Abbildung 4.53 angesprochen werden.

Der bei dieser Probe (und auch bei den Proben mit kürzerer Wachstumsunterbrechung – vergleiche Abbildung 4.55) sehr niedrige *Stokes-shift* von etwa 0,5meV stellt hohe apparative und experimentelle Anforderungen. Zum einen sollte die Detektionswellenlänge bei der PLE-Messung möglichst nahe an der PL-*Peak*wellenlänge liegen, um einen allzu großen Unterschied zwischen PLE- und Absorptionsspektrum zu vermeiden. Denn sonst wird die Lumineszenz aus tiefen, möglicherweise untypischen Zuständen detektiert, die in geringer Dichte vorliegen und bei denen der Transferprozess der Exzitonen eine eventuell entscheidende Rolle spielt. Zum anderen sollte aber die niederenergetische Flanke des PLE-*Peaks* möglichst noch bis zur halben *Peak*höhe aufgelöst sein, um eine fundierte Analyse der *Peak*form und insbesondere der Linienbreite zu gewährleisten. Ein Problem stellt dabei das unvermeidbare Streulicht des anregenden Laserstrahls dar, dessen Intensität um etwa Faktor 1000 größer als die Lumineszenz der betrachteten Einfach-Quantentöpfe im Maximum der PLE ist. Praktisch ergibt sich bei diesen Proben ein Abstand der maximal detektierbaren PLE-Wellenlänge von der Detektionswellenlänge von 0,75nm – bei kleinerem Abstand wird die Intensität des gestreuten Laserlichts sehr viel größer als die Intensität der Lumineszenz des Quantentopfes. Durch lineare Polarisierung des anregenden Laserlichtes⁴⁸ und einen in den Detektionsstrahlengang eingebrachten Polarisator mit senkrechter Orientierung kann das Laser-Streulicht um etwa Faktor 10 gegenüber der Lumineszenz abgeschwächt werden.⁴⁹ Dies verringert den Abstand der maximal detektierbaren PLE-Wellenlänge von der Detektionswellenlänge auf etwa 0,45nm, was bei diesen Wellenlängen einer Energiedifferenz von 0,8meV entspricht. Dies bedeutet bei diesen PL-Linienbreiten, dass eine Detektion an der niederenergetischen Flanke des PL-*Peaks* dann bei etwa 1/5 der *Peak*höhe erfolgen kann, um die niederenergetische Flanke des PLE-*Peaks* bis zur halben *Peak*höhe detektieren zu können, wie dies im unteren PLE-Spektrum in Abbildung 4.53 geschehen ist. Bei allen PLE-Messungen wurde das Streulicht des Lasers mittels eines während des Messvorgangs in den Detektionsstrahlengang eingebrachten Graufilters (1000-fache Abschwächung) mit aufgenommen. So kann die Detektions- und die Laserwellenlänge in jedem Spektrum genau abgeglichen werden, um eine optimale Eichung der Laserwellenlänge und also des PLE-Spektrums zu erzielen.

Der zweite wichtige Aspekt, der in Abbildung 4.53 sichtbar wird, ist der (abgesehen von der unterschiedlichen absoluten Intensität) bei beiden Messungen identische Verlauf der PLE-Spektren. Dies bedeutet, dass bei der Detektion der PLE im PL-*Peak*maximum und an der niederenergetischen Flanke des PL-*Peaks* keine unterschiedlichen Transferprozesse eine Rolle spielen. Dies gilt im Übrigen bis zu einer Detektion bei nur 1/15 des PL-*Peak*maximums, allerdings ist das Signal dann recht verrauscht. Es liegt daher nahe anzunehmen, dass die gemessenen PLE-Spektren der optischen Absorption der Quantentöpfe recht nahe kommen.

Die gemessenen *Peak*formen sollen nun noch genauer analysiert werden. Wie in Abbildung 4.54a und 4.53 deutlich wird, zeigt der PL-*Peak* eine Gauß'sche niederenergetische und eine (wenn auch vom Gauß'schen Verlauf nicht stark abweichende) exponentiell abfallende hochenergetische Flanke. Den prinzipiell selben Verlauf zeigt das PLE-Spektrum in Abbildung 4.54b und 4.53. Allerdings ist hier die Asymmetrie sehr viel stärker ausgeprägt als beim PL-*Peak*. Ein Gauß'scher *fit* an den

⁴⁸Diese lineare Polarisierung ist beim eingesetzten TiSa-Laser schon gegeben. Trotzdem (auch zur Abschirmung der Lumineszenz des Laserkristalls etwa) wurde ein Polarisator in den anregenden Laserstrahl eingebracht.

⁴⁹Die Lumineszenz ist aufgrund der Streuprozesse, die die angeregten Ladungsträger (oder Exzitonen) während ihrer Lebensdauer erfahren, unpolarisiert.

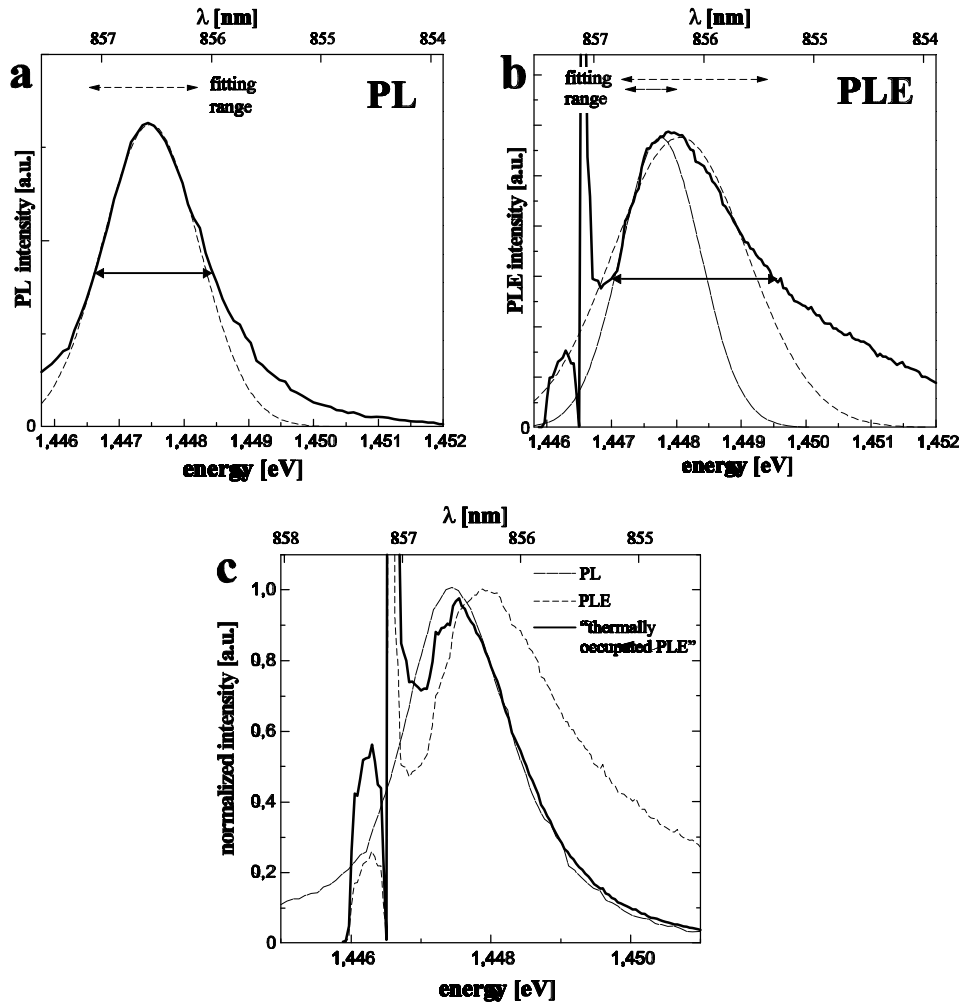


Abbildung 4.54: PL- und PLE-Spektrum des e_1hh_1 -Übergangs eines (GaIn)As/GaAs-Quantentopfes ($d=3,8\text{nm}$, $x_{\text{In}}=11\%$, $T_{\text{gr}}=525^\circ\text{C}$, $V/\text{III}=4$, $t_1=t_2=120\text{sec}$) in linearer Auftragung. Verschiedene Gauß'sche *fits* an die *Peaks* sind ebenso wie die Linienbreite (FWHM) eingetragen. In (c) ist das PLE-Spektrum mit $\exp(-E/k_B T)$ multipliziert, wobei $T=20\text{K}$.

gesamten *Peak* ist hier nicht möglich, die niederenergetische Flanke aber zeigt deutlich ein Gauß'sches Profil (FWHM=1,4meV). Die hochenergetische Flanke hat einen exponentiellen Verlauf $\sim \exp(-\alpha E)$ mit einem kleineren α als der PL-*Peak*.⁵⁰ Wenn man nun das PLE-Spektrum mit $\exp(-E/k_B T)$ multipliziert, ergibt sich (nach der Normierung auf das Maximum der Kurven) ein dem PL-Spektrum identischer Verlauf, wenn man $T=20$ Kelvin wählt (siehe Abbildung 4.54c). Sogar die Position des PL-*Peaks* wird reproduziert, wenn auch die niederenergetische Flanke des aus dem PLE-Spektrum gewonnenen *Peaks* stärker abfällt als das gemessene PL-Spektrum.

Wie ist dies nun zu verstehen?

Für die Unordnung des Exzitonen-Potentials in Quantentöpfen kann man (als Konsequenz des Wachstums als Zufallsprozess [82–84]) im Allgemeinen eine Gauß'sche Verteilung annehmen. Für die sich ergebende optische Absorption erwartet man dann intuitiv (und erhält auch in den meisten verwendeten quantenmechanischen Modellen [70]) ebenfalls ein Gauß'sches Profil, wie sich dies bei allen bisher in dieser Arbeit behandelten Proben auch ergibt. Schnabel et al. [74], Zimmermann et al. [75] wie auch Stroucken et al. [76] haben jedoch für Quantentöpfe mit *Gauß-verteilter* Unordnung auf einer lateralen Skala, die kleiner als der Exzitonen-durchmesser ist, Absorptionsspektren berechnet, die alle dieselbe *Asymmetrie* aufweisen wie die hier gemessenen PLE-Spektren. Schnabel et al. berechnen in einem eindimensionalen Gauß'schen Modell eine Absorption⁵¹, die in der Tat an der niederenergetischen Flanke ein Gauß'sches und an der hochenergetischen Flanke ein exponentiell abfallendes Profil aufweist. Sie begründen dies sehr anschaulich damit, dass bei dieser Art von Unordnung die Exzitonen *teilweise lokalisiert* werden, das heißt, dass ihre Schwerpunktsbewegung innerhalb der vorgegebenen (kleinskaligen) Potential-„Landschaft“ räumlich begrenzt wird. Der Schwerpunktsimpuls K des Exzitons stellt daher keine gute Quantenzahl mehr dar und die Auswahlregel $K=0$ für optische Übergänge wird in dieser Art ungeordneten Quantentöpfen verletzt. Also können auch Exzitonen mit $K \neq 0$ optisch erzeugt werden, die diesen Impuls vom Lokalisierungspotential beziehen. In einem heuristischen zweidimensionalen Modell berechnen Schnabel et al. sodann Absorptions-Spektren, die denselben asymmetrischen Verlauf mit Gauß'scher und exponentieller Flanke zeigen.⁵² Aus den Absorptionsspektren bestimmen sie sodann die Photolumineszenzspektren, indem sie die Absorptionsspektren mit einer Boltzmann'schen Besetzungsfunktion $\exp(-E/k_B T)$ multiplizieren. Wie in Abbildung 4.54c ersichtlich, führt eben dieses Vorgehen auch das hier gemessene PLE- in das gemessene PL-Spektrum über. Die dafür einzusetzende Temperatur T der Ladungsträger von 20 Kelvin erscheint angesichts einer Gittertemperatur (exakter: Kryostatentemperatur) von sieben Kelvin durchaus realistisch [81]. Dass dieses Vorgehen zum Erfolg führt, bedeutet, dass sich ein thermisches Gleichgewicht der Ladungsträger tatsächlich einstellt.

Die Abweichung an der niederenergetischen Flanke der PL könnte dadurch begründet sein, dass hier das PLE- nicht mit dem Absorptionsspektrum übereinstimmt, da ein Transfer zwischen diesen tieferen Zuständen eventuell nur schwierig möglich ist. Denn die Detektionsenergie liegt hier sehr nahe an der Energie der erzeugten Exzitonen und beide Energien befinden sich in der niederenergetischen Flanke von PL wie PLE. Die Exzitonen werden also wahrscheinlich in lokalen Minima der Potentialverteilung erzeugt und müssten also zunächst über eine energetische Barriere aktiviert werden, um die Detektions-Zustände zu erreichen (*relaxation mobility edge*, [148, 149]).

⁵⁰Man beachte dabei die unterschiedlichen Achsenskalierungen in Abbildung 4.53.

⁵¹Strenggenommen: „optische Dichte“

⁵²Ein zusätzlicher (oder alternativer) Verbreiterungsmechanismus, der auch zur Asymmetrie des Spektrums beitragen kann, könnte eine variierende Bindungsenergie der Exzitonen sein, die Euteneuer et al. durch „kohärente Anregungsspektroskopie“ an Quantentopf-Proben mit kleinskaliger Unordnung nachgewiesen haben [154].

Für ein Gauß'sches Absorptionsprofil mit Linienbreite $\text{FWHM}=2,35\cdot\sigma$ berechnet man im thermischem Gleichgewicht mit Boltzmann'scher Besetzungswahrscheinlichkeit einen *Stokes-shift* von $\sigma^2/k_B T$ (etwa in [75, 81]). Obwohl das PLE-Spektrum klar nicht-Gauß'sches Profil hat, ergibt sich mit dieser Formel aus der gemessenen PLE-Halbwertsbreite von 2,5meV bei $T=20\text{K}$ einen *Stokes-shift* von 0,65meV, was dem gemessenen *Stokes-shift* von 0,4meV recht nahe kommt. Dieser kleinere Wert kommt durch die Asymmetrie des PLE-Spektrums zustande, das eine steilere niederenergetische Flanke aufweist.

Insbesondere das stark ausgeprägte exponentielle Profil der hochenergetischen Flanke des PLE-Spektrums weist also darauf hin, dass bei dieser Probe eine kleinskalige Unordnung auf räumlichen Skalen unterhalb des Exzitonenradius einen dominanten Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften hat. Es kann sich hierbei um die Mikrorauigkeit der Grenzflächen oder auch um die Legierungsunordnung des ternären Topfmaterials handeln. Keiner dieser beiden Effekte ist in AFM-Aufnahmen der inneren Grenzflächen detektierbar. Die Dominanz der kleinskaligen Unordnung bedeutet aber auch, dass die in der AFM-Aufnahme der inneren Grenzfläche in Abbildung 4.51d sichtbare Unordnung in Form von makroskopischen Monolageninseln offensichtlich keinen Einfluss auf die optischen Eigenschaften hat (sieht man von der sehr schwachen Andeutung eines weiteren *Peaks* in der Flanke des PLE-Spektrums in Abbildung 4.53 ab). Dies spricht für eine (auf makroskopischen Skalen) konstante Dicke des Quantentopfes, also für eine sehr starke Korrelation seiner beiden Grenzflächen. Diese Korrelation ist aber in diesem Materialsystem per Ätzen und AFM nicht nachweisbar, da zwar prinzipiell beide Grenzflächen des Quantentopfes der Methode zugänglich sind, jedoch nur an unterschiedlichen Proben (vgl. Abb. 4.26a und b).

In Abbildung 4.55 sind die Parameter PL- und PLE-Linienbreite sowie *Stokes-shift* der auf exaktem Substrat bei 525°C und $V/\text{III}=4$ abgeschiedenen Proben gegen die unterschiedlichen Wachstumsunterbrechungen aufgetragen. Alle Rohdaten, also Spektren haben sehr große Ähnlichkeit zu den bereits sehr ausführlich diskutierten Spektren der Probe mit 120 Sekunden Wachstumsunterbrechung. Insbesondere weisen alle PLE-Spektren dasselbe asymmetrische Profil auf. Der Abfall der exponentiellen Flanke ist identisch, wobei sich allerdings bei keiner der Proben mit kleinerer Wachstumsunterbrechung als 120 Sekunden ein zweiter Peak in der Flanke andeutet.

Die PL-Linienbreiten lassen sich recht genau bestimmen, die PLE-Linienbreiten im Allgemeinen auch. In einigen Fällen ist die niederenergetische Flanke der PLE-Spektren jedoch nicht bis zur halben *Peak*höhe aufgelöst, was die Bestimmung der *Peak*breite erschwert. Bei der Bestimmung der *Stokes-shifts* addieren sich die Unsicherheiten bei der Bestimmung der PLE- und PL-*Peak*positionen und der *Peak*position des mitgemessenen Laser-Streulichts (zur Korrektur von Fehlern in der Eichung des Lasers). Dabei ist die Unsicherheit bei der Bestimmung der PLE-*Peak*position am größten, da diese Spektren die kleinste Dynamik und ein gewisses Rauschen aufweisen, die Unsicherheit bei der Bestimmung der Position des Laserpeaks ist dagegen unbedeutend.

Innerhalb der Fehlergrenzen hat aber eine veränderte Wachstumsunterbrechung praktisch keine Auswirkung auf die Spektren der Quantentöpfe. Allenfalls die PL-Linienbreite zeigt einen signifikanten, systematischen Abfall um etwa 10% zwischen null und 120 Sekunden Unterbrechungszeit. Die in Abbildung 4.51 gezeigte immense Strukturänderung der Grenzflächen hat ist also praktisch ohne Konsequenz für die optischen Eigenschaften der Quantentöpfe.

Dies ist einerseits nicht überraschend, da schon bei den optischen Spektren der für 120 Sekunden wachstumsunterbrochenen Probe ein dominanter Einfluss der (im AFM nicht sichtbaren) kleinskaligen Unordnung wie Mikrorauigkeit der Grenzflächen oder Legierungsunordnung im Quantentopf festgestellt wurde. Andererseits

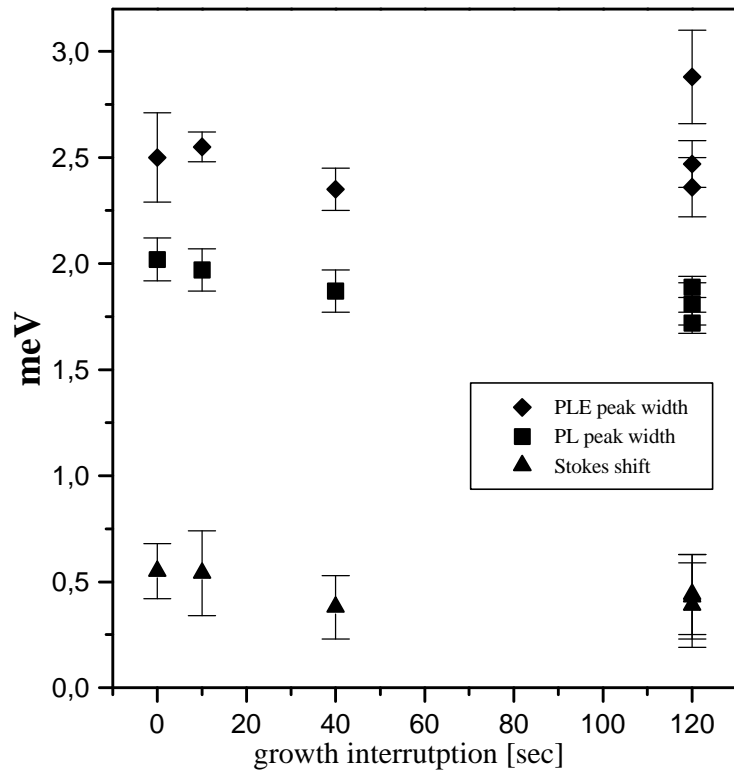


Abbildung 4.55: Optische Charakteristika PL- und PLE-Linienbreite sowie *Stokes-shift* der auf exaktem Substrat bei 525°C und $V/\text{III}=4$ abgeschiedenen Quantentöpfe. Die Unterbrechungszeiten $t_1=t_2$ vor und nach dem Quantentopf wurden geändert (vgl. Abb. 4.26). Man vergleiche diese Daten mit den in Abbildung 4.51 gezeigten inneren Grenzflächen dieser Strukturen, die stark unterschiedliche (makroskopische) Morphologien aufweisen.

muss dazu aber, wie schon erwähnt, die Dicke des Quantentopfes auf makroskopischen Skalen praktisch konstant sein, das heißt, die im AFM sichtbare (makroskopische) Unordnung der Grenzflächen durch eine sehr starke Korrelation der vorderen und hinteren Grenzfläche kompensiert werden. Dies ist angesichts der sehr feingliedrigen Struktur insbesondere der kontinuierlich abgeschiedenen Grenzfläche (Abbildung 4.51a) erstaunlich.

Die Wachstumsunterbrechung wurde an der zweiten Grenzfläche (in Abbildung 4.51 dargestellt ist die erste Grenzfläche) von Schicht zu Schicht variiert und war jeweils an beiden Grenzflächen identisch. Dies fördert natürlich eine ähnliche Morphologie der beiden Grenzflächen, sollte aber wenig Auswirkung auf die Korrelation der beiden Grenzflächen haben. Eventuell liegt ja ein Monolage-für-Monolage-Wachstum für (GaIn)As vor, das über die 14 Monolagen Dicke des Quantentopfes zu einer genauen Reproduktion der ersten Grenzfläche führt. Man muss dazu bedenken, dass die 3,8nm Dicke des Quantentopfes klein gegenüber den lateralen Ausdehnungen auch der feinsten im AFM sichtbaren Monolagenstrukturen ist. Vielleicht ist aber auch eine konstante Dicke des (verspannten) Quantentopfes energetisch favorisiert und damit im Wachstum und der folgenden Unterbrechung stabilisiert.

Die optischen Charakteristiken der in diesem Abschnitt betrachteten Proben sollen im folgenden Kapitel zusammenfassend mit den auf vizinalem Substrat abgeschiedenen Proben verglichen und insbesondere im Rahmen des Unordnungsmodells von Yang und Wilkinson [82, 83] diskutiert werden.

Eine quantitative Bewertung der absoluten Größen der Linienbreiten und der *Stokes-shifts* bezüglich Mikrorauigkeit und Legierungsunordnung bedürfte einer detaillierten quantenmechanischen Theorie, wie sie etwa in [80] für Zn(SeTe)/ZnTe-Quantentöpfe hergeleitet wird. In einem einfachen semiklassischen Modell für reine Legierungsunordnung [32] nach Schubert [1] oder Singh [78] berechnet man für die PLE-Linienbreite mit etwa 3meV einen Wert, der der gemessenen Linienbreite recht nahe kommt. Durch die Unordnung induzierte quantenmechanische Effekte, wie sie ja für die Linienform eine entscheidende Rolle spielen, werden dabei allerdings völlig außer Acht gelassen.

Als Fazit der strukturellen und optischen Untersuchungen von auf exakten Substraten abgeschiedenen Proben sollen hier noch einmal kurz die wichtigsten Ergebnisse zusammengetragen werden:

1. Die innere Grenzfläche zeigt während Wachstumsunterbrechungen auf makroskopischen Skalen eine Ausglättung.
2. Es konnte eine mesoskopische Rauigkeit nachgewiesen werden, die von der Wachstumstemperatur, nicht aber von der Wachstumsunterbrechungszeit abhängt.
3. Eine Änderung der makroskopischen Rauigkeit der Grenzflächen hat nur wenig Einfluss auf optische Charakteristika – diese sind vielmehr durch die mesoskopische Rauigkeit der Grenzflächen bestimmt.

4.5. Zusammenfassender Vergleich der optischen Charakteristika der (GaIn)As / GaAs-Quantentöpfe

Wie im Folgenden deutlich werden wird, bringt eine eingehende Analyse der optischen Charakteristika der in den beiden vorigen Kapiteln behandelten (GaIn)As/GaAs-Quantentöpfe überraschende Ergebnisse zu Tage. Diese sind einerseits in ihrer Einfachheit frappierend, andererseits innerhalb der bestehenden theoretischen Modelle nicht erklärbar.

In Abbildung 4.56 sind in gewohnter Weise die PL-Linienbreite und der *Stokes-shift* der bei 625°C auf vizinalem Substrat und der bei 525°C (und V/III=4) auf exaktem Substrat abgeschiedenen Proben gegen die PLE-Linienbreite aufgetragen.⁵³ Wie man sieht, konnte alleine durch die *definierte* Manipulation der Grenzflächen eine immense Änderung der optischen Eigenschaften hervorgerufen werden, und das an dem *identischen System* eines 3,8nm dicken (GaIn)As/GaAs Quantentopfes mit einem Indiumgehalt von 11%. Der *Stokes-shift* variiert zwischen 0,5meV und 5meV, die Linienbreiten zwischen 2,5meV und 11meV für PLE und zwischen 2,5meV und 5,5meV für PL.

Zusätzlich sind auch die Daten eines 15nm dicken, bei 625°C auf vizinalem Substrat mit einer Wachstumsunterbrechung t_2 auf der zweiten Grenzfläche von 40 Sekunden abgeschiedenen Quantentopfes eingetragen ($t_1=0$). Dieser weist bei einer PL- und PLE-Linienbreite von etwa 2meV einen praktisch verschwindenden *Stokes-shift* auf.⁵⁴

Es wird deutlich, dass die hinzugefügten Daten die linearen Verläufe der Datenpunkte für PL-Linienbreite und *Stokes-shift* der auf vizinalem Substrat abgeschiedenen Schichten in Abbildung 4.37 exakt fortführen. Keiner der beiden Verläufe lässt sich durch eine Ursprungsgerade beschreiben.

Nach dem Modell von Yang und Wilkinson [82, 83] müsste sich aber für die *Stokes-shift*-Gerade eine direkte Proportionalität, d.h. eine Ursprungsgerade mit der Steigung $\gamma=0,55$ ergeben. In diesen Veröffentlichungen sind keine expliziten Aussagen über die Abhängigkeit der PL- von der PLE-Linienbreite gemacht, es ergibt sich aber aus den angegebenen Größen eine Ursprungsgerade mit der Steigung $\delta=0,84$.⁵⁵ Dass dies dem experimentellen Verlauf der PL-Breiten ganz und gar nicht entspricht, wird in Abbildung 4.56 sofort deutlich (die eingetragene Gerade hat die Steigung 0,55). Die Steigung der experimentellen *Stokes-shift*-Geraden entspricht dagegen recht gut dem Ergebnis von Yang und Wilkinson, die Gerade ist aber zu positiven PLE-Werten hin verschoben. Wie schon auf Seite 4.3.2 diskutiert, kann dieser *Offset* von etwa 1,6meV nicht der Lebensdauer verbreiterung dieser Zustände zugeschrieben werden, denn dies entspräche unrealistisch kurzen Lebensdauern von unter einer Pikosekunde.

Da also offensichtlich mit zunehmender Ordnung der Quantentöpfe der *Stokes-shift* verschwindet, die PL- und PLE-Linienbreiten aber endlich bleiben, wurde in Abbildung 4.57 die *Stokes-shifts* auf der x- und die PL- und PLE-Linienbreiten auf der y-Achse aufgetragen. Für den Zusammenhang PLE-Linienbreite/*Stokes-shift* ändert sich dadurch natürlich nichts, Abbildung 4.56 wird lediglich an der

⁵³Die Daten der bei 625°C auf exaktem Substrat abgeschiedenen Quantentöpfe sind nicht mit aufgenommen. Sie weisen aufgrund der Anregung der PL bei $\lambda=825\text{nm}$ Abweichungen auf, wie dies schon auf Seite 100 diskutiert wurde.

⁵⁴Vergleichbare, ohne Wachstumsunterbrechung abgeschiedene dicke Quantentöpfe zeigen viel größere Linienbreiten (etwa 5meV) und *Stokes-shifts* (etwa 2,5meV). Diese offensichtlich stark erhöhte Unordnung kann man etwa auf die Segregation von Indium während des Wachstums des Topfes zurückführen. Ohne Wachstumsunterbrechung erfolgt ein (inhomogener) Einbau (vgl. Kap. 4.2), in der Wachstumsunterbrechung kann das segregierte Material abdampfen.

⁵⁵Die Varianz der Minima-Verteilung einer 2-dimensionalen, Gauß-verteilten ($\sigma=1$) Funktion mit Gauß'scher Korrekationsfunktion (dies entspricht dem auch zur Herleitung von γ benutzten Modell) ist in [82, 83] mit 0,7 angegeben. Die Standardabweichung ist dann also $\sqrt{0,7}=0,84$.

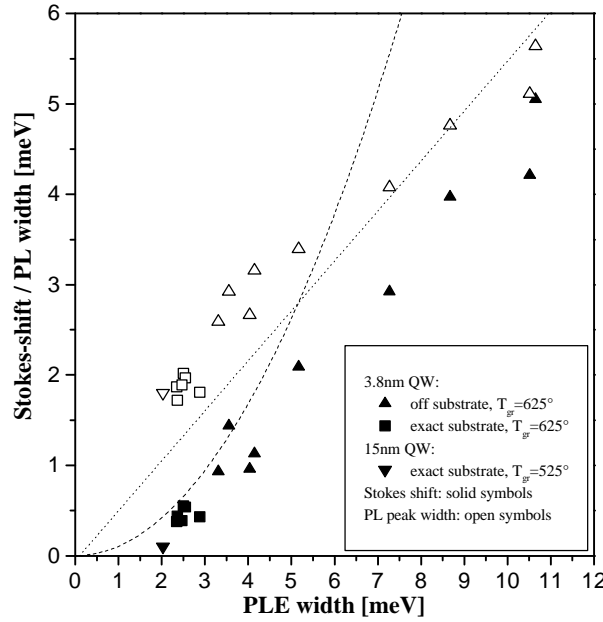


Abbildung 4.56: (GaIn)As/GaAs-Quantentöpfe: Auftragung von PL-Linienbreite und *Stokes-shift* gegen PLE-Linienbreite. Der Indiumgehalt für alle Quantentöpfe ist 11%. Die Gerade für den Zusammenhang von *Stokes-shift* und PLE-Linienbreitenach der Theorie von Yang und Wilkinson [82, 83] und die Parabel für den Fall thermischer Besetzung der Zustände bei $T=20\text{K}$ [75, 81] sind eingetragen.⁵⁹

ersten Winkelhalbierenden gespiegelt. Es ist allerdings zusätzlich ein linearer *fit* an die Datenpunkte mit eingetragen. Es ergibt sich eine Steigung m_{PLE} von $1,85 \pm 0,07 = (0,54 \pm 0,02)^{-1}$ und ein y-Achsenabschnitt, also *Offset* von $1,70 \pm 0,16$. Die Steigung nach Yang und Wilkinson wird also praktisch exakt reproduziert.

Für den Zusammenhang von PL-Linienbreite und *Stokes-shift* erhält man ebenfalls eine exzellente Ausgleichsgerade mit einer Steigung von $m_{\text{PL}} = 0,81 \pm 0,03$ und einem Offset von $1,67 \pm 0,08$. Sofort auffallend ist, dass die beiden *Offsets* fast exakt übereinstimmen, die PL- und die PLE-Linienbreite bei verschwindendem *Stokes-shift* also praktisch identisch werden (wie es bei dem 15nm breiten Quantentopf ja schon eintritt). Die Steigung dieser Gerade ist jedoch halb so groß wie der aus den Ergebnissen von Yang und Wilkinson gefolgerte Wert⁵⁶ von 1,53.

Überraschenderweise ergibt sich aber für die Steigungen der beiden Geraden in Abbildung 4.57 recht genau der Zusammenhang

$$m_{\text{PLE}} = m_{\text{PL}} + 1$$

und damit⁵⁷

$$\begin{aligned} \text{PLw} + \text{Sto} &= (m_{\text{PL}} \cdot \text{Sto} + \text{Offset}_{\text{PL}}) + \text{Sto} \\ &= (m_{\text{PL}} + 1) \cdot \text{Sto} + \text{Offset}_{\text{PL}} \\ &= m_{\text{PLE}} \cdot \text{Sto} + \text{Offset}_{\text{PLE}} \\ &= \text{PLEw} \end{aligned} \quad (4.8)$$

⁵⁶ $\text{PLw} = 0,84 \cdot \text{PLEw} = 0,84 \cdot \frac{\text{Sto}}{0,55} = 1,53 \cdot \text{Sto}$

⁵⁷ PLw bedeutet PL-Linienbreite, PLEw bedeutet PLE-Linienbreite. Es gilt ferner $\text{Offset}_{\text{PL}} = \text{Offset}_{\text{PLE}}$.

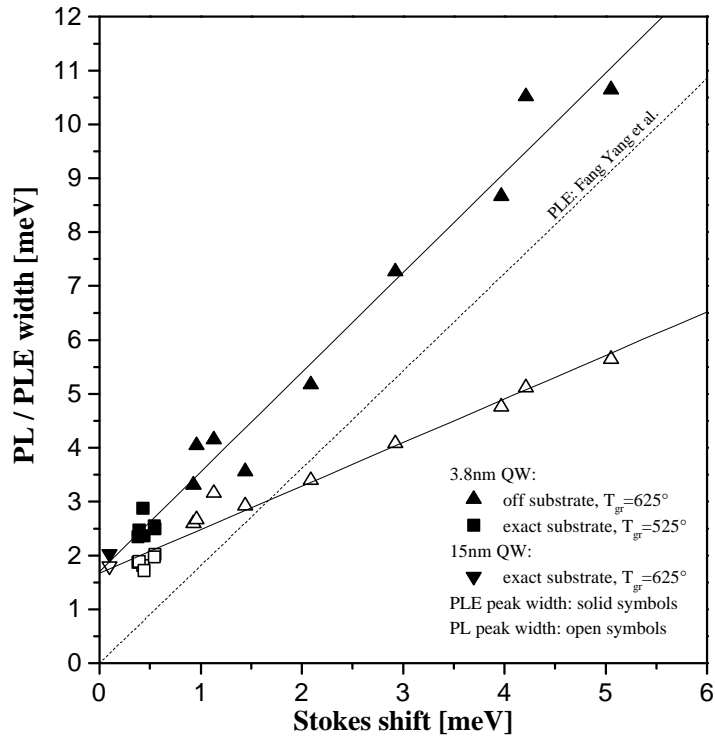


Abbildung 4.57: (GaIn)As/GaAs-Quantentöpfe: Auftragung von PL-Linienbreite und PLE-Linienbreite gegen *Stokes-shift*. Die durchgezogenen Geraden sind Ausgleichsgeraden an die Datenpunkte.

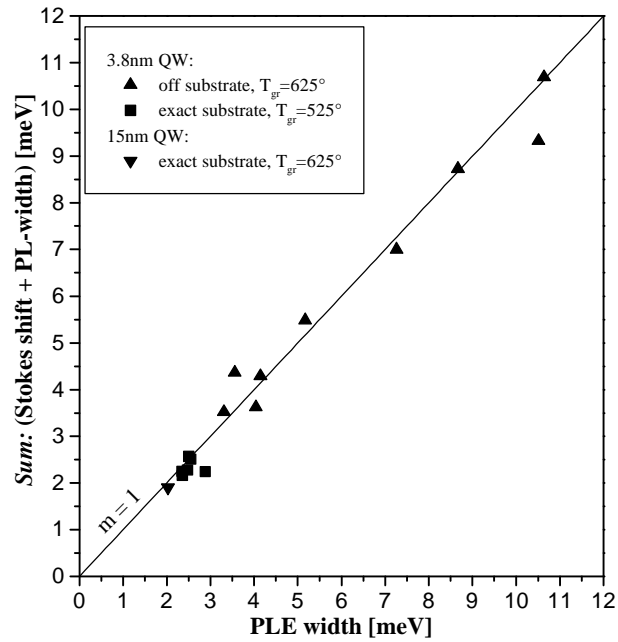


Abbildung 4.58: (GaIn)As/GaAs-Quantentöpfe: Auftragung der *Summe* von PL-Linienbreite und *Stokes-shift* gegen PLE-Linienbreite.

Die Summe aus PL-Linienbreite⁵⁸ und Stokes-shift ergibt die PLE-Linienbreite.

In Abbildung 4.58 ist die Summe von Stokes-shift und PL-Linienbreite gegen die PLE-Linienbreite aufgetragen. Wie man sieht, beschreibt der gefundene Zusammenhang die experimentellen Punkte sehr gut.

Die Verläufe in Abbildung 4.56 lassen sich nun also in die heuristischen Formeln

$$Sto = 0,55 \cdot (PLEw - k_B T) \quad (4.9)$$

und

$$PLw = PLEw - 0,55 \cdot (PLEw - k_B T) \quad (4.10)$$

fassen, wobei hier der *Offset* der Kurven in Abbildung 4.57 mit $k_B T$ identifiziert wurde – in der Tat sind die Werte identisch, denn anhand von Abbildung 4.54 wurde T zu 20 Kelvin bestimmt.

Wie kann man sich nun die Abweichungen von den Ergebnissen von Yang und Wilkinson, insbesondere aber die gefundenen, überraschend einfachen Zusammenhänge erklären?

In [82] ist eine recht genaue Betrachtung über den Gültigkeitsbereich der Yangschen Theorie angestellt. Es wird angeführt, dass sie nur für tiefe Temperaturen T gilt, genauer soll $k_B T$ viel kleiner als die PLE-Linienbreite sein (da eine thermische Aktivierung der Exzitonen aus den lokalen Minima nicht berücksichtigt wird). Des Weiteren wird angenommen, dass die laterale räumliche Skala, auf der das vorgegebene Potential variiert, groß gegenüber der Topfbreite ist.

Für die bei 525°C auf exaktem Substrat abgeschiedenen Quantentöpfe muss aber, wie im vorigen Kapitel ausgeführt, eine kleinskalige Unordnung in Form von Grenzflächenrauigkeit oder Legierungsunordnung angenommen werden. Letztere Annahme ist also nicht erfüllt. Auch für den 15nm breiten Quantentopf sollte vor allem die Legierungsunordnung eine Rolle spielen.

Desweiteren wurde im vorigen Kapitel die Ladungsträger-Temperatur zu 20 Kelvin bestimmt. Die thermische Energie $k_B T$ ist also mit 1,7meV den PL- und PLE-Linienbreiten der hochgeordneten Proben vergleichbar. Bei diesen wurde ja auch die Einstellung eines thermischen Gleichgewichts der Exzitonen festgestellt. Bei den Spektren der hochgeordneten Proben ist also der *Stokes-shift* und die PL-Linienbreite eine Folge der thermischen Besetzung der Zustände, ganz im Gegensatz zu der Theorie von Yang, die praktisch von $T=0$ ausgeht.

Es verwundert also nicht, dass die Theorie von Yang und Wilkinson die experimentellen Ergebnisse nicht korrekt beschreibt. Überraschend ist vielmehr, dass diese Einflüsse dazu führen, dass die Proportionalitätskonstante γ zwischen *Stokes-shift* und PLE-Linienbreite erhalten bleibt und der Zusammenhang sich in Formel 4.9 fassen lässt. Diese Gleichung geht im Grenzwert $T \rightarrow 0$ oder $PLEw \gg k_B T$ in die Formel von Yang und Wilkinson über. Dies entspricht genau dem eigentlichen Gültigkeitsbereich der Formel von Yang und Wilkinson, ist also physikalisch sinnvoll. Wie allerdings eine endliche Temperatur in eine analytische Theorie nach Yang und Wilkinson eingearbeitet werden könnte, kann hier nicht beantwortet werden.

Liegt bei den hochgeordneten Proben ein thermisches Gleichgewicht vor, so trifft dies für die ungeordneten Proben klar nicht zu, denn sonst müsste ein quadratischer (und kein linearer) Zusammenhang zwischen *Stokes-shift* und PLE-Linienbreite bestehen⁵⁹ (siehe Abb. 4.56). Bei diesen Proben ist aber auch die PLE-Linienbreite bis zu sechs mal größer als $k_B T$.

Eine Eindruck davon, welche Auswirkungen unterschiedliche energetische Skalen von Unordnung bei endlicher Temperatur auf die Lumineszenz von Quantentöpfen

⁵⁸Linienbreite bedeutet hier immer die *full width (at) half maximum (FWHM)*.

⁵⁹Für thermische Besetzung einer Gauß'schen Zustandsdichte gilt: $Sto = \frac{\sigma^2}{k_B T} = \frac{(PLEw)^2}{2,35^2 \cdot k_B T}$ (etwa in [75, 81]).

haben, kann man in Veröffentlichungen gewinnen, die sich mit der Veränderung der Photolumineszenz von Quantentöpfen mit der Temperatur des Systems befassen. Wird dort von einem bestimmten System (mit fester Unordnungsskala) bei veränderlicher Temperatur ausgegangen, so handelt es sich bei den hier vorgestellten Experimenten um identische Systeme mit unterschiedlicher Unordnungsskala bei konstanten Temperaturen, einen sehr ähnlichen Sachverhalt also.

Baranovskii et al. [155] erhalten durch Computersimulation an einem abstrakten *hopping*-Modell beispielsweise das Ergebnis, dass bei einer Standardabweichung σ der PLE-*Peaks* die PL-Linienbreite bei $\sigma=k_B T$ gleich der PLE-Linienbreite wird und bei größeren Unordnungen abfällt. Auch Ergebnisse für den *Stokes-shift* werden präsentiert, allerdings sind diese wie auch die konkreten Werte für die PL-Linienbreite stark von den gewählten, nicht direkt mit einem realen physikalischen System korrelierten Modellparametern abhängig.

Zimmermann und Runge [149] erstellen ein komplexes kinetisches Modell, das die exakten Eigenzustände in einem ungeordneten System benutzt und den strahlenden Zerfall und die Streuung mit akustischen Phononen behandelt. Sie berechnen die PL-Linienbreite und den *Stokes-shift* in Abhängigkeit von der Temperatur. In der Tat zeigt sich (bei konstanter PLE-Linienbreite) ein Abfall des *Stokes-shifts* und ein Anstieg der PL-Linienbreite mit steigender Temperatur. Eine Analyse der angegebenen Graphen zeigt, dass die heuristischen Formeln 4.9 und 4.10 vor allem für hohe Temperaturen die Verläufe sehr gut wiedergeben, mit zunehmenden Abweichungen (bis 20%) bei niedrigeren Temperaturen. Dies könnte damit zusammenhängen, dass das benutzte Modell von einer räumlich feinskaligen Unordnung ausgeht, bei den experimentellen Daten aber bei großen Unordnungen (was kleinen Temperaturen entspricht), eine grobskaligere Unordnung dominiert.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis lässt sich aus den in [149] angegebenen simulierten *Stokes-shifts* und PL-Linienbreiten folgern. Summiert man *Stokes-shift* und PL-Linienbreite, so erhält man für alle Temperaturen mit großer Genauigkeit (Abweichungen kleiner als 5%) die Linienbreite der „optischen Dichte“, die PLE-Linienbreite also. Dieses Resultat ist in der Veröffentlichung nicht explizit genannt, entspricht aber genau dem für die experimentellen Spektren beobachteten Zusammenhang (Formel 4.8) und scheint also allgemeine Gültigkeit zu besitzen.

5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In der vorliegenden Arbeit wurden die Auswirkungen unterschiedlicher MOVPE-Wachstumsparameter wie Schaltsequenzen, Temperatur, Wachstumsunterbrechung und V/III-Verhältnis auf die Struktur innerer Grenzflächen und deren Konsequenzen für die optischen Eigenschaften von Quantentöpfen untersucht. Dies ermöglicht einerseits ein besseres Verständnis des oberflächenphysikalischen Wachstumsprozesses und andererseits eine direkte Korrelation von optischen und strukturellen Eigenschaften.

Die Methode zur Untersuchung der inneren Grenzflächen kombiniert hochselektive Ätzen und Rasterkraftmikroskopie (AFM) und ist für die betrachteten Materialsysteme (GaIn)P/GaAs und GaAs/AlAs neuartig. Die digitale Selektivität der Ätzen auf atomaren Skalen konnte gezeigt werden. Im Fall von GaAs/AlAs konnte darüberhinaus anhand zweier speziell zu diesem Zweck hergestellten Proben und mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie nachgewiesen werden, dass tatsächlich eine Freilegung der Monolagen-Struktur innerer Grenzflächen ohne jegliche Verfälschung der Morphologie möglich ist und dass die freipräparierten inneren Grenzflächen dieselbe chemische Zusammensetzung wie GaAs-Oberflächen aufweisen. Eine Verfälschung der Morphologie durch Aluminiumrückstände auf den Grenzflächen kann also ausgeschlossen werden. Die Methode ist durch den sehr geringen präparativen Aufwand in der Lage, innerhalb kürzester Zeit (etwa einer halben Stunde) Aufnahmen innerer Grenzflächen zu liefern. Sie ermöglicht dadurch einen hohen Probendurchsatz und bietet die Möglichkeit zur direkten Überprüfung der strukturellen Eigenschaften der Grenzflächen einer deponierten Epitaxieschicht zur schnellen Optimierung der Wachstumsparameter zwischen zwei Epitaxievorgängen.

Das erste in dieser Arbeit untersuchte Materialsystem war (GaIn)P/GaAs. Durch eine Korrelation der Ergebnisse aus optischen Messungen und strukturellen Untersuchungen der inneren Grenzflächen mittels der Ätz- und AFM-Methode wie auch hochauflösender Röntgenbeugungsmessungen konnte ein Wachstums- und Strukturmodell für (GaIn)P/GaAs Quantentöpfe entwickelt werden. Dieses kann konsistent die Auswirkungen der Abscheidung von GaP-Zwischenschichten auf die morphologische und elektronische Struktur der Quantentöpfe erklären. Die Typ-I Diskontinuität zwischen (GaIn)P und GaAs konnte nachgewiesen werden, wobei die ungenügenden optischen Eigenschaften von kontinuierlich abgeschiedenen Strukturen als eine Folge von Segregations-, Verschleppungs- und Austauschprozessen identifiziert werden konnten. Dabei wird hier erstmals auf die lateral inhomogene Zusammensetzung der Grenzflächen hingewiesen, die im Falle der zweiten, der GaAs→(GaIn)P-Grenzfläche direkt nachgewiesen werden konnte.

Eine Korrelation dieser Ergebnisse mit anderen Methoden zur strukturellen Untersuchung wie etwa Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) oder Rastertunnelmikroskopie (STM) auf Spaltflächen, die eine sehr hohe Ortsauflösung bei gleichzeitiger chemischer Sensitivität erreichen, wäre sehr interessant. Dies würde die per Ätzen und AFM erzielten Ergebnisse zur Struktur der inneren Grenzflächen aber keineswegs hinfällig machen, da TEM und STM nur zweidimensionale Informationen von Querschnitten durch die Grenzfläche liefern. Außerdem folgt die Verteilung der immerhin vier beteiligten Elemente keineswegs direkt aus den Messungen, sondern erfordert eine Simulation der Aufnahmen, die dann wiederum auf

die AFM-Ergebnisse zurückgreifen könnte. Auch ist der laterale Messbereich der drei Methoden nicht vergleichbar.

Ging es bei der durchgeführten Versuchsreihe vor allem um die Analyse und die Erklärung der physikalischen und strukturellen Eigenschaften der Proben, so könnte die Kombination aus AFM- und optischen Untersuchungen durchaus auch zu einer weiteren gezielten Optimierung der strukturellen und damit elektronischen Eigenschaften von (GaIn)P/GaAs-Quantentöpfen eingesetzt werden. Ansatzpunkte könnten etwa eine Variation der Unterbrechungszeiten oder noch tiefere Wachstumstemperaturen und V/III-Verhältnisse sein, um Verschleppungseffekte zu unterdrücken. Tiefe Wachstumstemperaturen könnten auch zu einer Minimierung von Segregationseffekten beitragen, die eventuell auch durch eine allmähliche Absenkung (ein „*grading*“) des TMIn-Partialdrucks vor der ersten Grenzfläche erreicht werden könnte. Insgesamt ist der Raum der zu variierenden Parameter umfangreich und hochdimensional. Doch könnte die neue strukturelle Untersuchungsmethode gerade durch den schon erwähnten hohen erreichbaren Probendurchsatz eine große Hilfe bei der Optimierung von Heterostrukturen in diesem vielversprechenden Materialsystem darstellen, deren heute erreichbare optische Eigenschaften durchaus noch zu wünschen übrig lassen [110, 111, 114].

Den zweiten Schwerpunkt der Arbeit bildete die Untersuchung von GaAs/AlAs- und (GaIn)As/AlAs-Grenzflächen, sowohl hinsichtlich ihrer strukturellen Eigenschaften als auch in Bezug auf die optischen Eigenschaften von (AlGa)As/GaAs- und (GaIn)As/GaAs-Quantentöpfen mit äquivalenten Grenzflächen. Auf beiden Gebieten wurde eine Reihe sehr interessanter Ergebnisse erzielt, wobei die verwendete neuartige Ätz- und AFM-Methode auch ebenso neuartige experimentelle Resultate lieferte.

Die Wahl der Substratorientierung ist fundamental wichtig für die Morphologie der Grenzflächen. Zur Optimierung von auf exaktem Substrat abgeschiedenen Proben sind andere Parameter entscheidend als für auf vizinalen Substraten gewachsene Strukturen. Doch stand bei diesen Untersuchungen weniger die Optimierung der physikalischen Eigenschaften dieser (Standard-) Materialsysteme im Vordergrund, sondern vielmehr die Frage, wie die Struktur von Grenzflächen durch die Wachstumsparameter bestimmt wird und wie diese in *definierter* Art und Weise veränderten Grenzflächen sich dann auf optische Eigenschaften von Quantentöpfen auswirken.

Da das Überwachsen einer Wachstumsoberfläche nach einer gewissen Wachstumsunterbrechung diese Oberfläche zur inneren Grenzfläche des Kristalls macht und also „einfriert“, macht die Veränderung der Grenzflächenmorphologie mit unterschiedlichen Unterbrechungszeiten nichts anderes als die Dynamik der Kristalloberfläche bei Wachstumstemperatur sichtbar. Dies kann keine andere Methode leisten.

Auf fehlorientierten Substraten ist unter allen hier gewählten Wachstumsparametern die Wachstumsoberfläche (also die kontinuierlich deponierte Grenzfläche) glatt und facettiert dann während Wachstumsunterbrechungen. Die Dynamik dieser Makrostufenbildung konnte erstmals in drei Dimensionen verfolgt und auch sehr genau quantifiziert werden. So konnte sowohl für GaAs- als auch für (GaIn)As-Wachstumsoberflächen eine Abhängigkeit der Stufenhöhe H von der Zeit t in der Form $H = A \cdot t^\gamma$ nachgewiesen werden, wie sie in vielen theoretischen Arbeiten zu diesem Thema hergeleitet wird. Auch der Exponent γ von $\frac{1}{4}$, wie er sich im Fall von GaAs ergibt, stimmt mit den Ergebnissen einiger Arbeiten überein. Allerdings gehen diese theoretischen Modelle entweder von isolierten Makrostufen aus, wie sie an den Grenzflächen nicht beobachtet werden oder aber von verspannten Epitaxieschichten, für die sich aber im Experiment ein größerer Exponent ergibt. Durch die Untersuchung der Struktur von verschiedenen dicken (GaIn)As-Schichten mit verschiedenen Indiumgehalten konnte nachgewiesen werden, dass im Wesentlichen die

Verspannung und nicht die integrierte Verspannung der Schicht ihre Makrostufen-Dynamik bestimmt.

Um die Auswirkung der Wachstumstemperatur und der Verspannung und Dicke der Schicht auf die Dynamik der Makrostufenbildung noch besser beurteilen und quantifizieren zu können, ist noch umfangreicheres Datenmaterial unverzichtbar. Allerdings bedarf es dann aber auch eines tragfähigen theoretischen Modells für die Makrostufenbildung in III/V-Halbleitern, so dass die entscheidenden mikroskopischen Größen identifiziert und gezielt variiert werden können.

Bei den optischen Daten der Quantentöpfe mit *definiert* ungeordneten (also makrogestuften) Grenzflächen ergeben sich konsistente Zusammenhänge zwischen Grenzflächenrauigkeit und den Parametern PL- und PLE-Linienbreite sowie *Stokes-shift*. Dabei ist die Streuung der Daten für die (GaIn)As/GaAs-Quantentöpfe wesentlich geringer als für die (AlGa)As/GaAs-Quantentöpfe, was wohl mit der (wenn auch recht geringen) Modulationsdotierung der (AlGa)As/GaAs-Strukturen zusammenhängt. Mittels eines einfachen Modells wurden die gemessenen PLE-Linienbreiten mit den Rauigkeiten der Grenzflächen korreliert, wobei sich bei (AlGa)As/GaAs mit sehr guter Übereinstimmung der erwartete Zusammenhang ergibt, aber bei (GaIn)As/GaAs eine sehr systematische Abweichung der Werte auftritt. Über den Ursprung dieser interessanten Diskrepanz kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur spekuliert werden. Eine genauere Analyse der Daten mit Hilfe eines detaillierten quantenmechanischen Modells wäre hier äußerst interessant.

Für auf exakt orientierten Substraten abgeschiedene Strukturen ergibt sich eine völlig andere Morphologie und Dynamik der Grenzfläche. So konnte erstmals das Vorhandensein einer zweiten, mesoskopischen Rauigkeitsskala der Grenzflächen nachgewiesen werden. Diese ist nicht mit der bekannten Mikrorauigkeit von Grenzflächen zu verwechseln, die im AFM aufgrund ihrer Kleinskaligkeit nicht detektiert werden kann.

Die Monolagen-Struktur exakt orientierter Wachstumsoberflächen glättet während Wachstumsunterbrechungen auf makroskopischen Skalen aus, wobei die typischen Inselgrößen anwachsen, die Terrassen zunehmend geschlossener und die Terrassenränder gerader und weniger verschlungen werden. Gleichzeitig kann man aber an den Grenzflächen eine zusätzliche *mesoskopische* Inselstruktur nachweisen, die nicht von der Wachstumsunterbrechung und der Veränderung der unterliegenden makroskopischen Insel- und Terrassenstruktur beeinflusst wird. Die typischen Durchmesser dieser Inselchen sind aber von der Wachstumstemperatur beeinflusst und nehmen zu niedrigeren Temperaturen hin immer weiter ab, bis sie schließlich bei 525°C bis 550°C verschwinden bzw. im AFM nicht mehr nachzuweisen sind. Dies ist mit einer sprunghaften Verbesserung der optischen Eigenschaften verbunden. Daraus kann man folgern, dass alleine die mesoskopische Grenzflächenrauigkeit für die optischen Eigenschaften der auf exakt orientierten Substraten abgeschiedenen Strukturen verantwortlich ist. Denn weder bei Proben, die bei 625°C, noch bei Proben, die bei 525°C abgeschieden wurden, hat die Wachstumsunterbrechungszeit einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften, obwohl sie mit einer sehr deutlichen Veränderung der makroskopischen Morphologie verbunden ist.

Insbesondere bei den bei tiefen Temperaturen abgeschiedenen Proben ist dies überraschend, denn sie zeigen unabhängig von ihrer Grenzflächenmorphologie sehr gute optische Eigenschaften, die sich praktisch nur mit einer sehr ausgeprägten Korrelation der beiden Grenzflächen der Quantentöpfe erklären lassen.

In dieser Hinsicht wären TEM- oder STM-Experimente an Spaltkanten oder auch Röntgenstreuungs- oder Beugungsexperimente sehr interessant, da sie Auskunft über die Korrelation der Grenzflächen geben können. Andererseits könnte man versuchen, etwa durch die Wahl unterschiedlicher Wachstumsunterbrechungen an den beiden Grenzflächen, diese Korrelation zu verringern, was sich dann in einer deutlichen Veränderung der optischen Eigenschaften niederschlagen sollte.

Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass eine konstante Dicke des (verspannten) Quantentopfes energetisch favorisiert ist und also gar nicht manipuliert werden kann. Dies wäre ein technologisch wie theoretisch sehr interessanter Aspekt.

Auch die mesoskopische Rauigkeit stellt ein Phänomen dar, das (da bisher nicht beobachtet) in theoretischen Modellen nicht vorkommt. Doch wird es sehr schwierig sein, die sehr komplexe Dynamik von exakt orientierten Wachstumsoberflächen in einem theoretischen Modell zu erklären. Der Teilaspekt mesoskopische Rauigkeit (der sich ja auch als prägend für die optischen Eigenschaften erweist) bedarf jedoch dringend der theoretischen Erklärung.

Die (GaIn)As Quantentöpfe auf exaktem und vizinalem Substrat stellen einen äußerst interessanten Probensatz dar, da hier durch *definierte* Manipulation *allein* der Grenzflächenmorphologie eine immense Variation der optischen Eigenschaften erzielt werden konnte. So konnten an dem *identischen* System (eines (GaIn)As-Quantentopfes mit unveränderter mittlerer Dicke und Zusammensetzung) PLE-Linienbreiten, die ein recht direktes Maß für die energetische Unordnung sind, zwischen 2,5meV und 11meV gemessen werden.

Aus einer genauen Analyse der optischen Daten dieser Strukturen ergeben sich frappierend einfache Zusammenhänge zwischen PL-Linienbreite, PLE-Linienbreite und *Stokes-shift*, die innerhalb bestehender Theorien nicht zu erklären sind. Für *Stokes-shift* und PLE-Linienbreite etwa ist der Zusammenhang den Ergebnissen von Standard-Theorien [82, 83] recht ähnlich, weist aber deutliche und sehr systematische Abweichungen auf.

Um die gefundenen heuristischen Zusammenhänge weiter zu untermauern, wären weiterführende optische Messungen, vor allem bei anderen Temperaturen, sehr aufschlussreich. Dies könnte dann auch noch fundiertere Daten für die Erstellung einer umfassenden Theorie liefern.

In diesen Experimenten wurden nur die integralen, linear optischen Eigenschaften der Proben untersucht. Andere Experimente wie optische Kurzzeitspektroskopie, Mikrolumineszenz (μ -PL), optische Nahfeldmikroskopie (SNOM) oder Transportexperimente liefern andere Aspekte der elektronischen Struktur. Für all diese Experimente wäre eine Korrelation mit der Struktur innerer Grenzflächen äußerst interessant. Die Ätz- und AFM-Methode könnte aber etwa auch zur Untersuchung MBE-gewachsener Proben eingesetzt werden, was eine Korrelation zu den vielfältigen in-situ Charakterisierungsmethoden, die die MBE bietet, aber auch interessante Vergleiche der verschiedenen Epitaxieverfahren ermöglichen würde. Die zukünftigen Einsatzmöglichkeiten der Methode sind also vielfältig und mit sehr aktuellen Forschungsfeldern verknüpft.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. F. SCHUBERT, Y. Horikoshi K. Ploog H. J. Q.: Alloy broadening in photoluminescence spectra of (AlGa)As. In: *Physical Review B* 30 (1984), S. 813
- [2] C. WEISBUCH, A.C. Gossard W. W.: Optical characterization of interface disorder in GaAs - AlGaAs MQW structures. In: *Solid State Communications* 38 (1981), S. 709
- [3] C.A. WARWICK, A. Ourmazd T.D. H.: Does luminescence show s.c. interfaces to be atomically smooth ? In: *Applied Physics Letters* 56 (1990), S. 2666
- [4] D. GAMMON, D.S. K.: Excitons, Phonons, and interfaces in GaAs/AlAs QW structures. In: *Physical Review Letters* 67 (1991), S. 1547
- [5] S.A. STEPANOV, M. Schmidbauer R. Köhler J.U. Pfeiffer T. Jach A.Y. S.: Diffuse scattering from interface roughness in grazing-incidence x-ray diffraction. In: *Physical Review B* 54 (1996), S. 8150
- [6] E.A. KONDRASHKINA, R. Opitz M. Schmidbauer R. Köhler R. Hey M. Wassermeier D.V. N.: Grazing-incidence x-ray scattering from stepped interfaces in AlAs/GaAs Superlattices. In: *Physical Review B* 56 (1997), S. 10469
- [7] T. NAKAMURA, S. Muto I. U.: Characterization of interfacial atomic steps in GaAs/AlAssuperlattices by TEM. In: *Applied Physics Letters* 53 (1988), S. 379
- [8] OURMAZD, A.: Semiconductor interfaces: abruptness, smoothness and optical properties. In: *Journal of Crystal Growth* 98 (1989), S. 72
- [9] A. OURMAZD, J. Cunningham C.W. T.: Chemical mapping of Semiconductor interfaces at near-atomic resolution. In: *Physical Review Letters* 62 (1989), S. 933
- [10] T. FUKUI, H. S.: Natural superstep formed on GaAs vicinal surface by MOCVD. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 29 (1990), S. L483
- [11] N. IKARASHI, H. Sakaki K. I.: High-resolution electron microscopy of growth interruption effect on AlAs/GaAs interfacial structure during MBE. In: *Applied Physics Letters* 60 (1992), S. 1360
- [12] FEENSTRA, R.M.: Cross-sectional Scanning Tunneling Microscopy of III/V semiconductor structures. In: *Semiconductor Science and Technology* 8 (1994), S. 2157
- [13] M.B. JOHNSON, H.-P. Meier H.W.M. S.: Atomic-scale view of AlGaAs/GaAs heterostructures with cross-sectional scanning tunneling microscopy. In: *Applied Physics Letters* 63 (1993), S. 1273

- [14] A.R. SMITH, C.K. Shih Y.C Shih G.B. S.: Cross-sectional STM study on GaAs/AlAs short period superlattices: The influence of growth interrupt on the interfacial structure. In: *Applied Physics Letters* 478 (1995), S. 478
- [15] B. DWIR, E. K.: Cross-sectional AFM of semiconductor nanostructures. In: *Journal of Applied Physics* 78 (1995), S. 4939
- [16] M. BARRETT, D. Tiffin Y. Li C.K. S.: 2-D dopand profiling in VLSI devices using dopand-selective etching - an AFM study. In: *IEEE Electronic Device Letters* 16 (1995), S. 118
- [17] T. KIKKAWA, H. Ochimizu K. Kasai J. K.: Effect of strained InGaAs step bunching on mobility and device performance in n-InGaP/InGaAs/GaAs pseudomorphic heterostructures grown by MOVPE. In: *Journal of Crystal Growth* 145 (1994), S. 799
- [18] M. SHINOHARA, N. I.: Behavior and mechanism of step bunching during MOVPE of GaAs. In: *Applied Physics Letters* 66 (1995), S. 1936
- [19] K. HATA, T. Okano A. Kawazu T. Ueda M. A.: Spontaneous apperance of high index facets during the evolution of step bunching on vicinal GaAs (001). In: *Japanese Journal of Applied Physics* 76 (1994), S. 5601
- [20] M. AKABORI, T. F.: Formation and characterization of modulated, 2D electron gas on GaAs multiatomic steps grown by MOCVD. In: *Journal of Crystal Growth* 195 (1998), S. 579
- [21] A. BHATTACHARYA, S. Nayak J.Li T.F. K.: Interface structures of InGaAs/InGaAsP/InGaP QW Laser Diodes grown by MOCVD on GaAs substrates. In: *Applied Physics Letters* 68 (1996), S. 2240
- [22] J. LI, L.J. Mawst D.E. Savage R.J. Matyi T.F. K.: Effect of interface roughness on performance of AlGaAs/InGaAs/GaAs resonant tunneling diodes. In: *Journal of Crystal Growth* 195 (1998), S. 617
- [23] R.RETTIG, W. S.: Atomic Scale Properties of Interior Interfaces of S.C. Heterostructures as Determined by Quasi-Digital Highly Selective Etching and AFM. In: *PhysicaE* 2 (1998), S. 277
- [24] RETTIG, R.: *Untersuchung struktureller Unordnung in Halbleiterheterostrukturen*, Philipps-Universität Marburg, Dissertation, 1998
- [25] F. BUGGE, G. Erbert S. Gramlich I. Rechenberg H. Treptow M. W.: Effect of growth interruptions on performance of AlGaAs/InGaAs/GaAs quantum well lasers. In: *Journal of Crystal Growth* 145 (1994), S. 907
- [26] NAU, S.: *Entwicklung und Anwendung einer neuartigen Methode zur strukturellen Untersuchung GaAs-basierender epitaktischer Heterostrukturen*, Philipps-Universität, Marburg, Diplomarbeit, 1999
- [27] KOPITZKI, K.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Stuttgart : Teubner-Studienbücher: Physik, 1989
- [28] O'REILLY, K. P.: Valence band engineering in strained-layer structures. In: *Surface Science and Technology* 4 (1989), S. 121
- [29] SCHOLZ, F. [u. a.]: Photoluminescence Studies on GaInAs/InP QWs. In: R.E. HUMMEL, P. W. (Hrsg.): *Handbook of Optical Properties* Bd. II. Boca Raton (Florida) : CRC Press, 1995, S. 55

- [30] E.O. GÖBEL, K. P.: Fabrication and optical properties of semiconductor QWs and Superlattices. In: *Progress in Quantum Electronics* 14 (1990), S. 289
- [31] SINGH, J.: *Semiconductor Optoelectronics*. Singapore : McGraw-Hill Book Co., 1995
- [32] ALBRECHT, T.F.: *Untersuchungen zur kohärenten Exzitonen-Dynamik in (In-Ga)As/InP Quantentrögen*, Philipps-Universität Marburg, Dissertation, 1995
- [33] A. EUTENEUER, R. Rettig E.Mayer M. Hofmann W. Stolz E.O. Göbel W.W. R.: Biexcitonic Binding Energies in the Transition Regime from Three- to Two-Dimensional Semiconductors. In: *Physical Review B* 56 (1997), S. R10028
- [34] PETER, G.: *Pikosekunden PL-Untersuchungen an Quantum Well- und Übergitterstrukturen*, Philipps-Universität Marburg, Dissertation, 1990
- [35] MANASEVIT, H.: Single-crystal gallium arsenide on insulating substrates. In: *Applied Physics Letters* 12 (1968), S. 156
- [36] STRINGFELLOW, G.B.: *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*. London : Academic Press Inc., 1989 (ISBN 0-12-673840-8)
- [37] R. NÖTZEL, K. P.: Topography of high- and low-index GaAs surfaces. In: *Physical Review B* 46 (1992), S. 4736
- [38] J.H. NEAVE, B.A. J.: RHEED oscillations from vicinal surfaces - a new approach to surface diffusion measurements. In: *Applied Physics Letters* 47 (1985), S. 100
- [39] A.K. MYERS-BEAGHTON, D.D. V.: Nonlinear theory for epitaxial growth of semiconductor alloys on vicinal surfaces. In: *Surface Science Letters* 240 (1990), S. L599
- [40] H. NÖRENBERG, P. Schützendübe K. Ploog: Surface evolution on vicinal GaAs (100) surfaces in the transition range from 2D to step-flow growth. In: *Journal of Applied Physics* 81 (1997), S. 2611
- [41] R. RETTIG, W. S.: . – zu veröffentlichen
- [42] J.-S. LEE, T. Sugano Y. A.: Surface structure control of GaAs (111)A vicinal substrates by MOVPE. In: *Journal of Crystal Growth* 183 (1998), S. 43
- [43] R. NÖTZEL, L. Däweritz M. Hohenstein K. P.: Direct synthesis of corrugated superlattices on non-(100)-oriented surfaces. In: *Physical Review B* 67 (1991), S. 3812
- [44] S.H. LEE, G.B. S.: Influence of tellurium doping on step bunching of GaAs (001) vicinal surfaces grown by OMVPE. In: *Applied Physics Letters* 26 (1998), S. 1703
- [45] H. YAMAGUCHI, Y. H.: In situ observation of phase transition and the transition-induced step bunching on InAs (001) surfaces by SEM. In: *Applied Physics Letters* 66 (1995), S. 1626
- [46] R.J PHANEUF, E.D. Williams W. Swiech E.: Low-energy Electron-microscopy investigations of orientational phase-separation on vicinal Si(111) surfaces. In: *Physical Review Letters* 67 (1991), S. 2986

- [47] C. ALFONSO, J.C. Heyraud J.J. M.: The meandering of steps and the terrace width distribution on clean Si(111). In: *Surface Science* 262 (1992), S. 371
- [48] S. SONG, G.B. S.: Facetting kinetics of stepped Si(113) surfaces: a time-resolved X-ray Scattering study. In: *Physical Review Letters* 74 (1995), S. 5240
- [49] J.S. OZCOMERT, N.C. Bartelt J.E. Reutt-Robey: Kinetics of Oxygen-induced Facetting of vicinal Ag(110). In: *Physical Review Letters* 72 (1994), S. 258
- [50] J.E. EPLER, H.C. S.: Evolution of surface topography during MOVPE of InP/InGAAs/InP QW heterostructures. In: *Applied Physics Letters* 65 (1994), S. 1949
- [51] HERRING, C.: Some Theorems on the Free Energies of Crystal Surfaces. In: *Physical Review* 82 (1951), S. 87
- [52] CABRERA, N.: In: *Symposium on Properties of Surfaces*. Philadelphia : American Society for Testing and Materials, 1963
- [53] BRAY, A.J.: Exact Renormalization-Group Results for Domain-Growth Scaling in Spinodal Decomposition. In: *Physical Review Letters* 62 (1989), S. 2841
- [54] MARCHENKO, V.I.: Theory of the equilibrium shape of crystals. In: *Soviet Physics JETP* 54 (1981), S. 605
- [55] MULLINS, W.W.: Theory of linear facet growth during thermal etching. In: *Philosophical Magazine* 6 (1961), S. 1313
- [56] F. LIU, H. M.: Dynamics of phase separation of crystal surfaces. In: *Physical Review B* 48 (1993), S. 5808
- [57] H.-C. JEONG, J.D. W.: Facetting through the propagation of nucleation. In: *Physical Review Letters* 75 (1995), S. 4456
- [58] H.-C. JEONG, J.D. W.: Two-dimensional dynamical model for step bunching and pattern formation induced by surface reconstruction. In: *Physical Review B* 57 (1998), S. 3939
- [59] D.K. BIEGELSEN, J.E. Northrup L.-E. S.: Surface Reconstructions of GaAs (100) observed by STM. In: *Physical Review B* 41 (1990), S. 5701
- [60] I. KAMIYA, H. Tanaka L.T. Florez J.P. Harbison R. B.: Surface Science at atmospheric pressure: Reconstructions on (001) GaAs in OMCVD. In: *Physical Review Letters* 68 (1992), S. 627
- [61] TERSOFF, J.: Step-bunching instability of vicinal surfaces under stress. In: *Physical Review Letters* 75 (1995), S. 2730
- [62] TERSOFF, J.: Stress-induced roughening in epitaxial growth. In: *Applied Surface Science* 102 (1996), S. 1
- [63] D. KANDEL, J.D. W.: Theory of impurity-induced step bunching. In: *Physical Review B* 49 (1994), S. 5554
- [64] D. KANDEL, J.D. W.: Simultaneous bunching and debunching of surface steps: theory and relation to experiments. In: *Physical Review Letters* 74 (1995), S. 3632

- [65] A.A. WHEELER, A. Morales H.M. Cox A. Z.: Dynamics of step-flow in a model for heteroepitaxy. In: *Physical Review B* 46 (1992), S. 2428
- [66] D.D. VVEDENSKY, S. C.: Recovery kinetics during interrupted epitaxial growth. In: *Surface Science* 225 (1990), S. 373
- [67] C. HEYN, M. H.: Simulation of GaAs growth and surface recovery with respect to gallium and arsenic surface kinetics. In: *Physical Review B* 55 (1997), S. 7034
- [68] M.F. GYURE, B. Merriman R.E. Caffisch S. Osher J.J. Zinck D.D. V.: Level-set methods for the simulation of epitaxial phenomena. In: *Physical Review E* 58 (1998), S. R6927
- [69] L. LI, D. Law M. Begarney R.F. H.: GaAs and InAs surfaces produced by MOVPE. In: *Journal of Crystal Growth* 195 (1998), S. 28
- [70] M.A. HERMAN, J. C.: Heterointerfaces in QWs and epitaxial growth processes: Evaluation by luminescence techniques. In: *Journal of Applied Physics* 70 (1991), S. R1
- [71] R. GROUSSON, N. Grandjean J. Massies M. Leroux C. D.: Microroughness and exciton Localization in AlGaAs/GaAs QWs. In: *Physical Review B* 55 (1997), S. 5253
- [72] K. FUJIWARA, K. P.: Dynamical Stokes shift due to interface nanoroughness in growth islands of GaAs single quantum wells. In: *Physical Review B* 56 (1997), S. 1081
- [73] S. BARANOVSKII, A.L. E.: In: *Sov. Phys. -Semiconductors* 12 (1978), S. 1328
- [74] R. F. SCHNABEL, D. Bimberg H. Nickel R. Lösch W. S.: Influence of Exciton Localization on Recombination Line Shapes: (InGa) As/GaAs Quantum Wells as a Model. In: *Physical Review B* 46 (1992), S. 9873
- [75] R. ZIMMERMANN, E. R.: Exciton Lineshape in Semiconductor Quantum Structures with Interface Roughness. In: *Journal of Luminescence* 60&61 (1994), S. 320
- [76] T. STROUCKEN, A. Knorr P. Thomas S.: A Green's Function Approach, to the Description of Optical Properties of Disordered Semiconductors. In: *Physica Status Solidi (b)* 188 (1995), S. 539
- [77] H. CASTELLA, J.D. W.: Splitting of the Excitonic Peak in QWs with Interfacial Roughness. In: *Physical Review B* 58 (1998), S. 16186
- [78] J. SINGH, K. B.: Role of Interface roughness and alloy disorder in photoluminescence in quantum-well structures. In: *Journal of Applied Physics* 57 (1985), S. 5433
- [79] BASU, P.K.: Linewidth of free excitons in quantum wells: Contribution by alloy disorder scattering. In: *Applied Physics Letters* 56 (1990), S. 1110
- [80] S. D. BARANOVSKII, P. Thomas A. Naumov W. G.: Exciton Line Broadening by Compositional Disorder in Alloy Quantum Wells. In: *Physical Review B* 48 (1993), S. 17149
- [81] M. GURIOLI, A. Vinattieri M. C.: The Stokes Shift in Good Quality Quantum Well Structures. In: *Solid State Communications* 91 (1994), S. 931

- [82] M WILKINSON, E J A. ; O'DONNELL, K P.: A Statistical Topographic Model for Exciton Luminescence Spectra. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 4 (1992), S. 8863
- [83] F. YANG, E.J. Austin K. P. O.: Origin of the Stokes Shift: A Geometrical Model of Exciton Spectra in 2D Semiconductors. In: *Physical Review Letters* 70 (1993), S. 323
- [84] J.A. KASH / F. YANG, E.J. Austin K.P. O.: Comment on Phys. Rev. Lett. 70, 323 (1993) / Reply by authors. In: *Physical Review Letters* 71 (1993), S. 1286/87
- [85] U. BOCKELMANN, G. Abstreiter G. Weimann W. S.: Relevant Scattering Processes, Band Gap Renormalization And Moss-Burstein Shift In Modulation Doped Narrow GaAs/AlGaAs Multiple Quantum Wells. In: *Surface Science* 229 (1990), S. 398
- [86] MADELUNG, O.: *Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, III/22a*. Berlin : Springer Verlag, 1987
- [87] L.J. MAWST, M. Nesnidal J. Lopez D. Botez A.V. Syrbu V.B. Yakovlev G.I. Suruceanu A-Z-Mereutza M. Jansen R.F. N.: MOVPE-grown high CW power InGaAs/InGaAsP/InGaP diode lasers. In: *Journal of Crystal Growth* 170 (1997), S. 383
- [88] L.J. MAWST, M. Nesnidal A. Al-Muhanna D. Botez T.A. Vang F.D. Alvarez R.: High-power, single-mode, Al-free InGaAs(P)/InGaP/GaAs distributed feedback diode lasers. In: *Journal of Crystal Growth* 195 (1998), S. 609
- [89] T. KOBAYASHI, F. Nakamura H. K.: Band lineup for a GaInP/GaAs heterojunction measured by high-gain Npn heterojunction bipolar transistor grown by MOCVD. In: *Journal of Applied Physics* 65 (1989), S. 4898
- [90] R.H. HORNG, M.K. L.: Ordering Effect on the performance of (GaIn)P visible light-emitting diodes grown by MOCVD. In: *Journal of Applied Physics* 71 (1992), S. 1513
- [91] K.A. BERTNESS, D.J. Friedman A.E. Kibbler-C. Kramer J.M. O.: 29.5%-efficient GaInP/GaAs tandem solar cells. In: *Applied Physics Letters* 65 (1994), S. 989
- [92] SPIKA, Z.: *Einfluß von Ordnungsphänomenen auf Wachstum, Struktur und elektronische Eigenschaften in (GaIn)P-Volumenhalbleitern*, Philipps-Universität, Marburg, Dissertation, 1997
- [93] D. BISWAS, P. Bhattacharya M. Razeghi-M. Defour F. O.: Conduction- and valence-band offsets in GaAs/GaInP SQWs grown by MOVPE. In: *Applied Physics Letters* 56 (1990), S. 833
- [94] S.D. GUNALPA, R.A. Logan T. Tanbun-Ek D.A. H.: GaAs/GaInP MQW long-wavelength IR detector using bound-to-continuum state absorption. In: *Applied Physics Letters* 57 (1990), S. 1802
- [95] J. CHEN, I.L. Spain M.J. Hafich-G.Y. R.: Band offsets of GaAs/GaInP measured under hydrostatic pressure. In: *Applied Physics Letters* 58 (1991), S. 774

- [96] G. ARNAUD, B. Gil J.-C. Garcia J.-P. Landmann M. L.: Determination of the valence-band offset of GaAs-GaInP QWs by photoreflectance spectroscopy. In: *Physical Review B* 46 (1992), S. 1886
- [97] T.W. LEE, R. Kumar X.F. Yang G. Hill-M. H.: Conduction-band offset in GaInP/GaAs measured using both current-voltage and photoemission methods. In: *Applied Physics Letters* 60 (1992), S. 474
- [98] M. LEROUX, B. Gil J.P. Landesman J.C. G.: Band offsets of GaInP/GaAs single QWs from pressure-induced type-II transitions. In: *Physical Review B* 47 (1993), S. 6465
- [99] H.C. KUO, Y.C. Wang C.H. Lin H. Chen-G.E. S.: Determination of the band-offset of GaInP-GaAs and AlInP-GaAs QWs by optical spectroscopy. In: *Journal of Electronic Materials* 26 (1997), S. 944
- [100] Q. LIU, A. Lindner F. Sche- er W. Prost-F.-J. T.: Evidence of type-II band alignment at the ordered GaInP to GaAs heterointerface. In: *Journal of Applied Physics* 77 (1995), S. 1154
- [101] Q. LIU, A. Lindner F. Sche- er W. Prost-F.-J. T.: Growth temperature dependent band alignment at the GaInP to GaAs heterointerface. In: *Journal of Applied Physics* 79 (1996), S. 305
- [102] K. UCHIDA, K. M.: Deep emission band at GaInP/GaAs interface. In: *Journal of Applied Physics* 81 (1997), S. 771
- [103] J. ZEMAN, P.Y. Yu K. U.: Band alignment and PL up-conversion at the GaAs/(ordered)GaInP heterojunction. In: *Physical Review B* 55 (1997), S. R13428
- [104] S. FROYEN, A. M.: Polarization fields and band offsets in GaInP/GaAs and ordered/disordered GaInP superlattices. In: *Applied Physics Letters* 68 (1996), S. 2852
- [105] D.P. BOUR, S. M.: GaInP/GaAs interfaces by OMVPE. In: *Journal of Applied Physics* 63 (1988), S. 1241
- [106] R. BHAT, M. Brasil R.E. Nahory C.J. Palmstrom-B.J. W.: Interface control in GaAs/GaInP superlattices grown by MOCVD. In: *Journal of Crystal Growth* 124 (1992), S. 576
- [107] F.E.G. GUIMARAES, R. Westphahlen B. Spangenberg H.J. Geelen-P. Balk K. H.: LP-MOVPE growth and optical characterisation of GaInP/GaAs heterostructures: interfaces, QWs and quantum wires. In: *Journal of Crystal Growth* 124 (1992), S. 199
- [108] C.Y. TSAI, C. Geng V. Härle T. Forner-P. Micheler A. Hangleiter F. S.: Interface characteristics of GaInP/GaAs double heterostructures grown by MOVPE. In: *Journal of Crystal Growth* 145 (1994), S. 786
- [109] T. NITTONO, F. H.: PL characterisation of GaInP/GaAs heterostructures grown by MOCVD. In: *Applied Physics Letters* 78 (1995), S. 5387
- [110] L. SAMUELSON, W. S.: MOVPE growth of Ultra-thin QWs and heterostructures. In: D.T.J.HURLE (Hrsg.): *Handbook of Crystal Growth* Bd. 3, Elsevier Science, 1994, S. 745

- [111] W. SEIFERT, M.-E. Pistol L. S.: MOVPE grown QW structures within barriers of InP and GaInP - a comparison. In: *Journal of Crystal Growth* 145 (1994), S. 758
- [112] F. OMNES, M. R.: Optical investigations of GaAs-GaInP QWs and SLs grown by MOCVD. In: *Applied Physics Letters* 59 (1991), S. 1034
- [113] J.C. GARCIA, P. Bove J.P. H.: MOMBE growth of GaInP/GaAs QW structures. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 30 (1991), S. 1186
- [114] M. MESRINE, E. Vanelle N. Grandjean O. D.: Photoluminescence Energy and Interface Chemistry of GaInP/GaAs Quantum Wells. In: *Applied Physics Letters* 71 (1997), S. 3552
- [115] E. VANELLE, N. Grandjean C. D.: Interface effects on the PL of GaAs/GaInP QWs. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 37 (1998), S. 15
- [116] X. HE, M. R.: Investigation of the heteroepitaxial interfaces in the GaInP/GaAs superlattice by HRXFD and dynamical simulations. In: *Journal of Applied Physics* 73 (1993), S. 3284
- [117] M. MESRINE, N. Grandjean E. V.: Real-Time Investigation of In Surface Segregation in CBE of GaInP on GaAs (001). In: *Applied Physics Letters* 68 (1996), S. 3579
- [118] X. HE, M. R.: Optical investigations of GaAs-GaInP QWs grown on GaAs, InP and Si substrates. In: *Applied Physics Letters* 61 (1992), S. 1703
- [119] ESAKI, L.: A bird's-eye view on the evolution of s.c. superlattices and QWs. In: *IEEE Journal of Quantum Electronics* QE-22 (1986), S. 1611
- [120] S. LEU, W. Stolz R. Becker A. Salzmann-A. G.: C- and O-incorporation in (AlGa)As epitaxial layers grown by MOVPE using TBAs. In: *Journal of Crystal Growth* 195 (1998), S. 98
- [121] F. BUGGE, M. Sato M. Weyers G. T.: MOVPE growth of highly strained GaInAs/GaAs QWs. In: *Journal of Crystal Growth* 183 (1998), S. 511
- [122] M. VOLK, T. Marschner W. Stolz E.O. Göbel-P.C.M. Christianen J.C. Maan: Carrier Effective Masses in Symmetrically Strained (GaIn)As/Ga(PAs) MQW Structures. In: *Physical Review B* 52 (1995), S. 11096
- [123] JOCHUM, S.: *Transportuntersuchungen an symmetrisch-verspannten p-modulationsdotierten (GaIn)As/Ga(PAs) Potentialtopfstrukturen*, Philipps-Universität, Marburg, Diplomarbeit, 1996
- [124] MARSCHNER, T.: *Strukturelle Eigenschaften verspannter und verspannungskompensierter Heteroepitaxieschichten*, Philipps-Universität, Marburg, Dissertation, 1995
- [125] C. ELLMERS, R. Rettig M. Hofmann W.W. Rühle-W. S.: GaAs-based VCSEL-Structures with strain-compensated (GaIn)As/Ga(PAs)-MQWH active regions grown using TBAs and TBP. In: *Journal of Crystal Growth* 195 (1998), S. 630
- [126] ELLMERS, C.: *Verstärkung und Emissionsdynamik von Halbleiterlasern*, Philipps-Universität, Marburg, Dissertation, 1999

- [127] PERNER, M. J.: *Femtosekunden Weißlichtspektroskopie an symmetrisch verspannten (GaIn)As/Ga(PAs) Halbleiter-Heterostrukturen*, Philipps-Universität Marburg, Diplomarbeit, 1995
- [128] FEWSTER, P.F.: X-ray diffraction from low-dimensional structures. In: *Semiconductor Science and Technology* 8 (1993), S. 1915
- [129] HEDBERG, Carol L.: *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. 3. Auflage. Eden Prairie, Minnesota : Physical Electronics Inc., 1995
- [130] *MultiMode Scanning Probe Microscope Instruction Manual Version 4.22 / Command Reference Manual Vers. 4.11*. Santa Barbara, USA : Digital Instruments Inc., 1996
- [131] N.A. BURNHAM, F. Oulevey G. Gremaud P.-J. Gallo D. Gourdon E. Dupas A.J. Kulik-H.M. Pollok G.A.D. B.: How does a tip tap? In: *Nanotechnology* 8 (1997), S. 67
- [132] LEPORE, J.J: An improved technique for selective etching of GaAs and AlGaAs. In: *Journal of Applied Physics* 51 (1980), S. 6441
- [133] J. SKRINIAROVA, J. Breza D. G.: Wet etching of GaInP and GaAs in HCl : H₃PO₄ : H₂O₂. In: *Sensors and Materials* 10 (1998), S. 213
- [134] X.S. WU, J.L. M.: Selective etching characteristics of HF for AlGaAs/GaAs. In: *Electronics Letters* 21 (1985), S. 558
- [135] E. YABLONOVITCH, J.P. Harbison R. B.: Extreme selectivity in the lift-off of epitaxial GaAs films. In: *Applied Physics Letters* 51 (1987), S. 2222
- [136] A. VAN GEELLEN, G.J. Bauhuis P.C. Van Rijsingen P. Schmidt L.J. G.: Epitaxial lift-off GaAs solar-cell from a reusable GaAs substrate. In: *Materials Science and Engineering* B45 (1997), S. 162
- [137] G. ERTEL, J. K.: *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. Weinheim : Verlag Chemie, 1985
- [138] HÖHNSDORF, F.: *Untersuchung von (GaIn)As-InP-Heterogrenzflächen: Einsatz neuartiger Gruppe-V-Quellen in der MOVPE*, Philipps-Universität, Marburg, Diplomarbeit, 1996
- [139] ZIMPRICH, C.: *Transportuntersuchungen an partiell geordneten (GaIn)P-Epitaxieschichten*, Philipps-Universität, Marburg, Diplomarbeit, 1997
- [140] Flächenladungsdichten von L. Gottwald berechnet, Berechnung des Moss-Burstein-shifts nach Kapitel 2.4.
- [141] Y. TAKEDA, F. Fujibayashi M. Tabuchi I. Takahasi J. Harada H. K.: X-ray cystal truncation rod scattering measurement of AsH₃-exposed InP/InPAS/InP single heterostructures. In: *Applied Physics Letters* 66 (1995), S. 332
- [142] M. TAKEMI, T. Shiba M. A.: High-resolution X-ray diffraction studies on growth-interrupted heterointerfaces grown by MOVPE. In: *Journal of Crystal Growth* 191 (1998), S. 18
- [143] O. DEHAESE, F. M.: Kinetic model of element III segregation during MBE of III-III'-V semiconductor compounds. In: *Applied Physics Letters* 66 (1995), S. 52

- [144] K. WADA, Y. Hasumi J. T.: Cathodoluminescence study of substrate offset effects on interface step structures of quantum wells. In: *Applied Physics Letters* 54 (1989), S. 436
- [145] T.E. SCHLESINGER, T. K.: Determination of the interdiffusion of Al and Ga in undoped (AlGa)As/GaAs QWs. In: *Applied Physics Letters* 49 (1986), S. 519
- [146] VEGARD, L.: Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. In: *Zeitschrift für Physik* V (1921), S. 17
- [147] LEU, S. – Private Mitteilung
- [148] U. JAHN, R. Hey H.T. Grahn E. Runge R. Z.: Effective exciton mobility edge in narrow QWs. In: *Physical Review B* 56 (1997), S. R4387
- [149] R. ZIMMERMANN, E. R.: Excitons in Narrow Quantum Wells: Disorder Localization and Luminescence Kinetics. In: *Physica Status Solidi (a)* 164 (1997), S. 511
- [150] F. MARTELLI, A. Patane M. Capizzi P. Born M. Gurioli M. Coiucci A. Bosacchi S. F.: Exciton Localization by Potential Fluctuations at the Interface of InGaAs/GaAs Quantum Wells. In: *Physical Review B* 53 (1996), S. 7421
- [151] PASHLEY, M.D.: Electron Counting Model and its application to island structures on MBE grown GaAs (001) and ZnSe (001). In: *Physical Review B* 40 (1989), S. 10481
- [152] M.D. PASHLEY, J.M. G.: Scanning Tunneling Microscopy comparison of GaAs (001) vicinal surfaces grown by MBE. In: *Applied Physics Letters* 58 (1991), S. 406
- [153] C.T. FOXON, B.A. J.: In: *J. Phys. Chem. Solids* 34 (1973), S. 1693
- [154] A. EUTENEUER, M. Hofmann W. Stolz T. Meier P. Thomas S.W. Koch W.W. Rühle R. Hey K. P.: Coherent Excitation Spectroscopy on Inhomogeneous Exciton Ensembles. In: *Physical Review Letters* 83 (1999), S. 2073
- [155] S. D. BARANOVSKII, R. E. ; THOMAS, P.: Temperature-Dependent Exciton Luminescence in Quantum Wells by Computer Simulation. In: *Physical Review B* 58 (1998), S. 13081

DANKSAGUNG

Ich möchte an dieser Stelle allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Dr. habil. Wolfgang Stolz danke ich für seine unermüdliche Diskussionsbereitschaft und sein tiefgreifendes physikalisches und persönliches Interesse am Fortgang dieser Arbeit, zu der er auch mit vielen Ideen und Anregungen zu den kleinen und großen physikalischen und technologischen Problemen beigetragen hat.

Herrn Professor Dr. Peter Thomas danke ich für sein ständig offenes Ohr für „Experimentalphysiker-Fragen“ und für sehr fruchtbare und umfassende Diskussionen über meine Ergebnisse sowie für die Übernahme des Mitberichts.

Herrn Dr. John D. Golub sei für viele interessante und lehrreiche Diskussionen in Fragen der Photolumineszenz-Spektroskopie und der Unordnung in Halbleitern sowie für die Hilfe bei Fragen des korrekten englischen Stils gedankt.

Herrn Dr. Sergei Baranovski danke ich für einige Einblicke, die er mir in die Theorie der ungeordneten Halbleiter gewährt hat.

Herrn Dr. Heinz Jänsch danke ich für die Aufnahme der Auger-Elektronenspektren und die Hilfe bei ihrer Auswertung.

Bei Herrn Dr. Leander Tapfer, Herrn Dr. Lutz Däweritz und Herrn Prof. Dr. Klaus Ploog bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des VW-Projektes und die Gastfreundschaft in Berlin und Brindisi.

Rasmus Rettig danke ich für die fundierte Einführung in physikalische Geräte und Techniken wie Rasterelektronenmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie und das selektive Ätzen sowie viele physikalische und nichtphysikalische Diskussionen.

Lars Gottwald sei für die Durchführung der Berechnungen zum *Moss-Burstein-shift* und die Gastfreundschaft bei der DGKK-Tagung in Braunschweig gedankt.

Bei Siegfried Nau bedanke ich mich für die sehr enge, fruchtbare und effektive Zusammenarbeit, bei der er durch sein nimmermüdes Interesse und seine Einsatzbereitschaft viele interessante Frage aufgeworfen und so manches Problem gelöst hat.

Dem WZMW-*Team* danke ich für die sehr nette, persönliche und hilfsbereite Atmosphäre in unserer Arbeitsgruppe. Im Einzelnen sind dies (in alphabetischer Reihenfolge): Andreas Hasse, Carsten Agert, Falko Höhnsdorf, Jörg Koch, Lars Gottwald, Lars Hofmann, Michael Lampalzer, Rasmus Rettig, Simone Leu, Stefan Jochum und Thomas Ochs (dem im Speziellen noch Dank für die technologische Unterstützung gebührt, insbesondere für die Konstruktion des AFM-Schraubstock-Halters).

Auch allen „Renthof-Physikern“ sei für die immer nette Aufnahme und schöne Seminarwochen in Riezeln gedankt. In nicht-repräsentativer Auswahl: Martin Schüttler, Martin Vollmer, Christoph Ellmers, Arno Euteneuer und Hans-Jörg Kolbe.

Meinen Eltern danke ich, dass sie mir dieses Studium ermöglicht und mich immer mit aller Kraft unterstützt haben.

Darüber hinaus danke ich allen, die mir in Marburg ein so wunderbares persönliches Umfeld geschaffen haben. In ungeordneter Reihenfolge: Dirk und Anja, Myrrel und Evelyn, Ines und Ralf, Peter und Celia, Christian N. und Catja, Christian W., Heike, Martin, Annette und Thomas, Silke und Christopher, Georg und den Mitspielern in der „Jungen Marburger Philharmonie“. Ohne dieses private Gegengewicht wäre die zeitweise sehr intensive physikalische Arbeit sicher nicht in dieser Form möglich gewesen.

Meiner lieben Frau Sabine gebührt hier natürlich ein Sonderplatz – für alles...